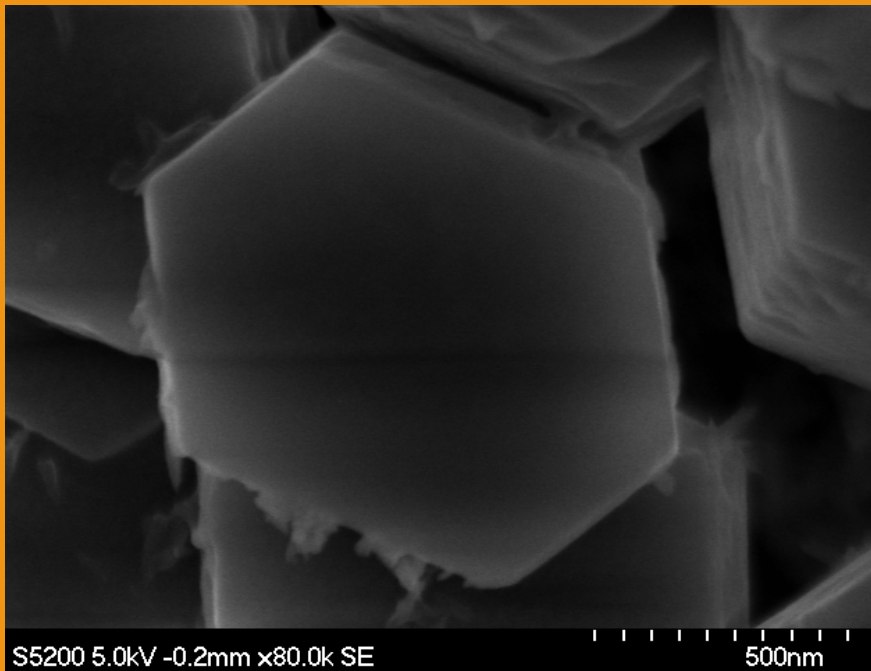


**MINERALIZACIÓN DEL CO₂ CON RESIDUOS
INDUSTRIALES PARA LA FABRICACIÓN DE NUEVOS
MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN: ESTRUCTURA Y
PROPIEDADES**





**MINERALIZACIÓN DEL CO₂ CON RESIDUOS INDUSTRIALES PARA
LA FABRICACIÓN DE NUEVOS MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN:
ESTRUCTURA Y PROPIEDADES.**

Memoria para optar al **Grado de Doctora** por la Universidad de Sevilla presentada por la
Licenciada en Ciencias Físicas:

María Isabel Romero Hermida.

DIRECTORES:

Dr. Luis María Esquivias Fedriani.
Catedrático de Universidad.
Departamento de Física de Materia Condensada.
Universidad de Sevilla.

Dr. Alberto Santos Sánchez.
Profesor Titular de Universidad.
Departamento Ciencias de la Tierra.
Universidad de Cádiz.

*A Jose, David y Carlos por su paciencia y amor.
Os quiero.*

Agradecimientos.

El final de una etapa que puedo definir como maravillosa de mi vida ha concluido, quedando plasmada en esta Tesis que os presento con todo mi cariño y esfuerzo. Quiero agradecer a todos los involucrados directa o indirectamente en la realización de este trabajo, sin vosotros, no hubiera sido posible. A ustedes que me han apoyado siempre, escuchado y me han dedicado todo vuestro tiempo, que tuvieron tanta paciencia conmigo cuando sabían que yo la necesitaba.

En primer lugar, quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a mis directores el Dr. D. Luis Esquivias Fedriani y el Dr. D. Alberto Santos Sánchez por haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo y, por la ayuda y dedicación ofrecida durante el desarrollo del mismo.

Al Departamento de Física de la Materia Condensada, en especial a Dra. D^a. Clara Francisca Conde Amiano, por acogerme y prestarme su ayuda en todo momento, al Dr. D. Arturo Domínguez Rodríguez, Dr. D. Diego Gómez García y Dr. D. Francisco Luis Cumbreñas Hernández, por aceptarme en su grupo de investigación; al Dr. D. Victorino Franco García, por su ayuda y preocupación durante mi permanencia en el programa de doctorado; a la Dra. D^a. Josefa María Borrego Moro, darle las gracias desde estas líneas, por su apoyo en un momento difícil de la Tesis, y que gracias a ella como persona y a sus consejos pude superar, a la Dra. D^a. Jia Yan Law, por su alegría constante que me animaba a seguir.

También mi más sincero agradecimiento a Dr. D. Rafael García-Tenorio, por su ayuda prestada y por haberme apoyado y animado en todo momento.

También a Dr. D. Vicente Flores Alés y Dr. D. Francisco Javier Alejandro Sánchez, darle las gracias por acogerme desde el primer día, por su trato de amabilidad además de ofrecerme todos los medios posibles para la realización de las pruebas a los morteros. Con ellos he aprendido muchísimo y me han animado a que esta Tesis haya llegado a buen puerto.

Al Dr. D. Luis Rull, mi amigo desde hace muchos años, sus sabios consejos me han ayudado muchísimo y me seguirán ayudando.

A mis compañeros de sala que ya se fueron, a mi amigo Rafa la primera persona que conocí cuando empecé en este trabajo, una gran persona con la cual he compartido, muy buenos momentos y también alguno que otros malillos, pero siempre hemos salido adelante, al que quiero muchísimo y nunca olvidaré. También agradezco a Cristina, Carmen González, Carmen Muñoz, José Manuel, Rafael, Pedro, José Antonio, Ana, personas fantásticas con las he tenido el placer de coincidir a las que les deseo lo mejor.

A mis amigas físicas, Ana, Bianey y Maite, que las quiero muchísimo, siempre están ahí cuando las necesito, me animan, me cuidan en todo momento, me siento orgullosa de que sean mis amigas.

A mis amigos matemáticos, Nuria, Tere, Sergio y Rafa, siempre me acuerdo de vosotros, esas conversaciones que teníamos, con todo esa ilusión de empezar de querer cambiar las cosas y creo que de algún modo lo estamos haciendo, sabéis que os quiero mucho.

A mi amiga química, María del Mar, trabajadora y muy buena persona, quiero agradecerle, su ayuda y los ánimos dados cuando las cosas no me iban bien y su alegría mostrada cuando salían.

A mis compañeros del CITIUS en especial al Servicio de Laboratorio de Rayos X, Santiago, Alberto, Paco, personas maravillosas que me han dedicado todo su tiempo, y que sin ellos muchos de los datos que aportó no hubieran sido posibles. Al Servicio de Radioisótopos, Jorge, Ana, Santiago con los que he pasado muy buenos momentos de charla, que me han servido de terapia y a la vez he aprendido muchísimo, se han sentado conmigo y me han explicado mis dudas con toda la paciencia del mundo. Al Servicio de Caracterización Funcional con Javier, una gran persona que me ha ayudado en todo, de la cual he aprendido muchísimo, sin él muchas ideas que expongo no hubieran sido posibles, gracias. Al Servicio de microscopía, Paco, Consuelo, muchísimas gracias a los dos, sois geniales, explicáis todo tan bien, con tanta paciencia.

Al Servicio de Biología, Modesto, darte las gracias por buscarme y dejarme utilizar la incubadora para los ensayos, resolver todas mis dudas y permitirme entrar en el laboratorio, a todas horas.

José María, de informática, quiero agradecerle toda su ayuda, en todo momento, es una gran persona.

También mi agradecimiento a Joaquín Jiménez, técnico del laboratorio de química de analítica, darte las gracias por tu ayuda prestada, y por dejarme el agitador rotatorio, sin él la parte final de la Tesis no hubiera sido posible.

Antonio Villena al que puedo considerar un amigo desde el primer día que nos presentaron, sus ideas en la parte de valorización han sido fundamentales.

Otro gran amigo Jose Manuel, sin su ayuda no hubiera sido posible los ensayos a las probetas de mortero, siempre disponible, siempre ayudando, muchísimas gracias.

A mi familia, lo más importante que hay, sin ellos no podría haber hecho este trabajo, ellos me han dado todo su apoyo constante, siempre han estado ahí y nunca me han dejado. En especial a mi madre que se sentiría orgullosa de su hija.

A mis tres tesoros, a mi marido Jose, te quiero muchísimo, gracias por tu cariño, tu apoyo diario, comprensión y amor, sin tí jamás hubiera podido acabar la Tesis y a nuestros hijos David y Carlos, perderles perdón por el tiempo que no he podido estar con ellos y he dedicado a este trabajo, ellos me dan toda la energía para seguir, sus caritas de alegría y cuando me dicen “*mamá te quiero*”, eso es lo mejor del mundo, espero que os sintáis orgullosos.

ÍNDICE.

Capítulo 1 . ANTECEDENTES.....	21
1.1. MOTIVACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.	22
1.2. INTRODUCCIÓN.	23
1.3. ENFOQUE ORIENTADO HACIA LA LUCHA CONTRA EL CAMBIO CLIMÁTICO.	23
1.3.1. El fosfoyeso.....	24
1.3.2. Residuos líquidos industriales alcalinos.....	26
1.4. LA TECNOLOGÍA DE CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO ₂ (CAC).	28
1.4.1. El CO ₂ como gas de efecto invernadero.	28
1.4.2. Tecnología de captura de CO ₂	30
1.4.2.1. Captura de CO ₂ en Precombustión.	30
1.4.2.2. Captura de CO ₂ en Postcombustion.	30
1.4.2.3. Captura de CO ₂ en Oxicombustión.	31
1.4.3. Tecnología de transporte de CO ₂	32
1.4.4. Tecnologías de almacenamiento de CO ₂	32
1.4.4.1. Secuestro geológico.....	32
1.4.4.2. Secuestro oceánico.	33
1.4.4.3. Secuestro mineral.	33
1.4.5. Principios básicos del secuestro mineral de CO ₂	34
1.4.5.1. Rutas directas.	35
1.4.5.2. Rutas indirectas.	37
1.5. PROCESO DE PRODUCCIÓN DE CAL	40
1.6. BIBLIOGRAFÍA.....	41
Capítulo 2 . METODOLOGÍA DE ESTUDIO.	49
2.1. INTRODUCCIÓN.	50
2.2. TÉCNICAS DE ANÁLISIS.....	50
2.2.1. Análisis termogravimétrico (TGA).	50
2.2.2. Granulometría.....	50
2.2.3. Fisisorción.	53
2.2.4. ICP-MS.....	54
2.2.5. ICP-OES.....	55
2.2.6. Microscopía electrónica de barrido.	56
2.2.7. Técnicas basadas en rayos X.	59
2.2.7.1. Difracción de rayos X.	59
2.2.7.2. Fluorescencia de rayos X.	63
2.2.8. Métodos radiométricos.	64
2.2.8.1. Espectrometría gamma.	64
2.2.8.2. Espectrometría alfa.....	67
2.2.8.3. Método de extracción del torio y del uranio.	67
2.3. ENSAYOS DE CARBONATACIÓN DE LOS MORTEROS.....	69

2.3.1. Ensayos de carbonatación natural.	69
2.3.2. Ensayos de carbonatación acelerada.	71
2.2.3. Pruebas con fenolftaleína.	72
2.4. ENSAYOS FÍSICO-MECÁNICOS.	73
2.4.1. Medidas de propagación de pulsos ultrasónicos.	73
2.4.1.1. La velocidad de pulsos longitudinales en sólidos elasticos.....	73
2.4.1.2. Cálculo de la anisotropía.	74
2.4.2. Retracción de volumen.	76
2.4.3. Ensayos mecánicos.	76
2.4.3.1. Resistencia a flexión y a compresión.	76
2.4.4. Caracterización del sistema poroso.	81
2.4.4.1. Propiedades físicas: Densidad y porosidad.	81
2.4.4.2. Picnometría de helio.	82
2.4.4.3. Porosimetría de intrusión de mercurio (Hg).	83
2.5. BIBLIOGRAFÍA.	85
Capítulo 3 . CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS MATERIALES EMPLEADOS.	87
3.1. INTRODUCCIÓN.	88
3.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS MATERIALES.	88
3.2.1. Fosfoyeso.	88
3.2.2. Residuo procedente de la industria del tratamiento del aluminio.	96
3.2.2.1. Tratamiento previo del residuo.	96
3.2.2.2. Caracterización físico-química.....	97
3.2.2. Residuo de aceituna.....	102
3.2.3. Sosa comercial.....	103
3.3. BIBLIOGRAFÍA.....	105
Capítulo 4 . METODOLOGÍA DEL TRATAMIENTO QUÍMICO Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SUBPRODUCTOS OBTENIDOS.	107
4.1. INTRODUCCIÓN.	108
4.2. TRATAMIENTO QUÍMICO.	108
4.2.1. Fosfoyeso con sosa grado reactivo.....	108
4.2.2. Fosfoyeso con sosa comercial.....	110
4.2.3. Fosfoyeso con residuo de la industria de la aceituna.	111
4.2.4. Fosfoyeso con residuo de la industria del aluminio.	112
4.3. MEJORA DEL PROCESO QUÍMICO CON FOSFOYESO Y SOSA GRADO REACTIVO. ESCALADO.	113
4.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS SUBPRODUCTOS OBTENIDOS.	120
4.4.1. Fosfoyeso con sosa comercial y su caracterización físico-química.	120
4.4.2. Fosfoyeso con residuo de la industria de la aceituna y su caracterización físico- química.	122
4.4.3. Fosfoyeso con residuo de la industria del aluminio y su caracterización físico-química.	125
4.5. BIBLIOGRAFÍA.....	131

Capítulo 5 . MINERALIZACIÓN DEL DIÓXIDO DE CARBONO A PARTIR DE LOS RESIDUOS DE LA INDUSTRIA DEL ALUMUNIO.....	133
5.1. INTRODUCCIÓN.	134
5.2. CARBONATACIÓN DEL RESIDUO.	134
5.2.1. Mediante burbujeo.....	134
5.2.2. Mediante meteorización.	135
5.3. CARBONATACIÓN DEL AGENTE SECUESTRANTE (Katoita).	137
5.3.1. Mediante burbujeo.....	137
5.3.2 Mediante meteorización.	140
5.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS SUBPRODUCTOS OBTENIDOS	140
5.4.1. Mediante burbujeo.....	140
5.4.2. Mediante meteorización.	148
5.5. BALANCE DE MASA Y FACTORES DE TRANSFERENCIA.....	151
5.6. ELEMENTOS TÓXICOS Y RADIOACTIVIDAD.	155
5.6.1. Elementos tóxicos. Flujo de elementos principales y trazas.	155
5.6.2. Caracterización y flujos radioactivos.	157
5.7. BIBLIOGRAFÍA.....	159
Capítulo 6 . VALORIZACIÓN DEL HIDRÓXIDO DE CALCIO ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).	163
6.1. INTRODUCCIÓN.	164
6.2. SÍNTESIS DE LA CAL EN PASTA Y CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA.	165
6.3. PROCESO DE ELABORACIÓN DE LAS PROBETAS.....	177
6.4 ESTUDIO DE LA CALIDAD TÉCNICA DE LOS MORTEROS.	183
6.4.1 Estudio de la influencia de la composición y textura de las probetas de morteros en sus prestaciones.	183
6.4.2. Mecanismo de carbonatación de las probetas de morteros.	195
6.4.3 Estudio de las modificaciones en las propiedades físico-mecánicas.....	206
6.4.3.1 Medidas de ultrasonido.	206
6.4.3.2. Porosidad.	218
6.4.3.3. Propiedades mecánicas.....	221
6.5. BIBLIOGRAFÍA.....	223
Capítulo 7 . METODOLOGÍAS PARA LA EVALUACIÓN DEL RIESGO AMBIENTAL. ...	227
7.1. INTRODUCCIÓN.	228
7.2. MÉTODO Y PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR LA TOXICIDAD DE LOS RESIDUOS Y SUBPRODUCTOS OBTENIDOS.	228
7.2.1. Método de lixiviación. Test TCLP.	228
7.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	232
7.3.1. Evolución de los metales pesados e implicaciones medioambientales de los materiales.	232
7.3.1.1. Tratamiento con sosa grado reactivo.....	232
7.3.1.2. Tratamiento del fosfoyeso con residuo de aluminio.	239
7.3.2. Evolución radiológica e implicaciones ambientales de los materiales.	241
7.3.2.1. Tratamiento del fosfoyeso con sosa grado reactivo.	241
7.3.2.2 Tratamiento de fosfoyeso y residuo de aluminio.	247
7.3.3. Estudio radiológico de los productos y subproductos.	249

7.3.3.1. Marco teórico y normativo.....	249
7.3.3.2. Definición de los parámetros recogidos en la regulación existente.	252
7.3.3.3. Cálculo de los índices de concentración de actividad y radio equivalente.	
Resultados y conclusiones.....	256
7.4 BIBLIOGRAFÍA.....	259
Capítulo 8 . CONCLUSIONES.....	263

LISTA DE TABLAS.

Tabla 3.1. Elementos principales de la muestra FY. LOI: Pérdida por ignición a 1000 °C; n d: no detectado.	93
Tabla 3.2. Elementos principales de la muestra ALS. LOI: Pérdida por ignición a 1000 °C; n d.: no detectado.	101
Tabla 3.3. Elementos traza de la muestra ALS.	102
Tabla 3.4. Elementos principales de la muestra sosa comercial. LOI: Pérdida por ignición a 1000 °C; n d: no detectado.	104
Tabla 4.1. Elementos principales de las muestras FYAS y FYAL obtenidas a lo largo del procedimiento experimental. L.O.I.: Pérdida por ignición a 1000 °C; n.d.: no detectado.	128
Tabla 5.1. Elementos principales de la muestra FYAB. L.O.I.: Pérdida por ignición a 1000 °C.	142
Tabla 5.2. Balance de masa y factores de transferencia (η) de las especies químicas a lo largo del proceso. Las incertidumbres se dan como desviación estándar de la media. (Discr.) Significa valores absolutos de la discrepancia entre los valores totales. (*) Los datos masivos de los experimentos de carbonatación consideran la adición de agua desmineralizada (véase Sección 5.3 para más detalles). Las discrepancias de las especies carbonatadas solo están relacionadas con las especies contenidas en la muestra de FYAS, dado que FYAL se descartó. (-) Sin datos. Los dígitos en la primera columna están restringidos a la precisión mínima de cada serie de muestra.	154
Tabla 5.3. Contenido de elementos traza analizados por ICP-MS. Los factores de transferencia se obtienen con referencia al contenido de la muestra de FY. * Los factores de transferencia superiores al 100% involucran contribuciones del residuo caústico.	156
Tabla 5.4. Resumen de las concentraciones promedio de la actividad de radionúclidos. Las incertidumbres se dan como desviación estándar de la media.	158
Tabla 6.1. Condiciones experimentales que se han llevado a cabo en ambas etapas.	167
Tabla 6.2. Análisis químico elemental de las muestras C_S y C_W. LOI: Pérdida por ignición a 1000°C; nd: no detectado.	169
Tabla 6.3. Percentiles y tamaños de partícula de la cal dispersa en agua y propanol.	176
Tabla 6.4. Conservación y curado de probetas de morteros. Extraído de la norma EN 1015-11:1999 [13].	182
Tabla 6.5. Relación de intensidades de pico de difracción de $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ respecto al pico de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dados mediante el parámetro B para los Grupos de probeta In y IIn de la zona más próxima a la superficie, tiempo de exposición 28 días y 90 días.	199
Tabla 6.6. Valores de profundidad en función del tiempo para los distintos grupos de probetas Grupo In ($k = 26 \pm 5 \text{ mm/año}^{0.5}$) y Grupo IIn ($k = 18 \pm 5 \text{ mm/año}^{0.5}$).	205
Tabla 6.7 Tabla de velocidades para las probetas del Grupo In	207
Tabla 6.8. Tabla de velocidades para las probetas del Grupo IIn.	208
Tabla 6.9. Valores de anisotropía total (ΔM) y anisotropía relativa (Δm) de probetas de morteros del Grupo In para distintos intervalos de tiempo transcurridos desde su desmoldado.	213
Tabla 6.10. Valores de anisotropía total (ΔM) y anisotropía relativa (Δm) de probetas de morteros del Grupo IIn para distintos intervalos de tiempo transcurridos desde su desmoldado.	213

Tabla 6.11. Representación de la densidad real, aparente y porosidad abierta para las probetas de mortero del Grupo I.....	217
Tabla 6.12. Representación de la densidad real, aparente y porosidad abierta para las probetas de mortero Grupo II.	217
Tabla 6.13. Valores de los ensayos a flexión y compresión para ambos grupos de probetas Grupo I y Grupo II. Se representa la media obtenida para las probetas tomadas en los distintos días de ensayo para los distintos grupos de probetas Grupo I y Grupo II.	222
Tabla 7.1. Referencia de la concentración media mundial de suelos típicos no contaminados [9].	233
Tabla 7.2 Resultados de lixiviación obtenidos a partir de la aplicación de la técnica TCLP a la muestra de fosfoyeso.	233
Tabla 7.3. Se presentan los valores límites permitidos por la EPA (del inglés Environmental Protection Agency, United States), de metales en los lixiviados extraídos del ensayo de TCLP.	234
Tabla 7.4. Límites máximos permisibles de metales pesados para agua de uso doméstico según la US-EPA, OMS y la UE. *Legislación alemana.	234
Tabla 7.5. Elementos traza de la muestra portlandita y calcita. Resultados de lixiviación obtenidos a partir de la aplicación de la técnica TCLP a la muestra de portlandita (L_p) y calcita (L_c).	236
Tabla 7.6 Elementos traza de la muestra mortero. Resultados de lixiviación obtenidos a partir de la aplicación de la técnica TCLP a la muestra de mortero (L_m).	238
Tabla 7.7. Resultados de lixiviación obtenidos a partir de la aplicación de la técnica TCLP de la muestra de katoita (L_k) y calcita(L_ck).	240
Tabla 7.8. Concentración media en (Bq/kg) de los diferentes radionúclidos presentes en la muestra de fosfoyeso. portlandita, calcita y mortero.	242
Tabla 7.9. Concentración media en (Bq/L) de los diferentes radionúclidos y factores de transferencias (η) en (%) de las diferentes muestras analizadas.	243
Tabla 7.10 Límites estándar establecidos para el agua potable según la EPA. Extraído de www.epa.gov/safewater/radionucleidos/basicinformation.html . Información básica sobre radionúclidos en el agua potable. USEPA, 19 septiembre 2009.	243
Tabla 7.11. Tabla de parámetros radiactivos indicado en la Real Decreto 314/2016, BOE nº 184, de 29 de julio de 2016, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano en España.	244
Tabla 7.12 Actividad alfa y beta total en (Bq/L) para las diferentes muestras analizadas	244
Tabla 7.13 Límites de referencia correspondientes a radionúclidos presentes en el agua de consumo.	245
Tabla 7.14. Concentración media en (Bq/kg) de los diferentes radionúclidos presentes en las muestras katoita y calcita.	247
Tabla 7.15. Concentración media en (Bq/L) de los diferentes radionúclidos presentes en la muestra de katoita, calcita y factores de transferencia (η) en (%) en las diferentes muestras.	247
Tabla 7.16. Resultados para la actividad alfa y beta total.	248
Tabla 7.17. Concentración típica y máxima de actividad en los materiales de construcción y subproductos industriales más comunes utilizados como materiales de construcción en la	

	<i>Unión Europea. Tabla obtenida de U.E Radiation protection 112. Radiological protection principles concerning the natural radioactivity of buildings materials.</i>	251
Tabla 7.18.	<i>Índice de concentración en función del material y la dosis recibida. Tabla extraída de European Commission 1999. Radiation protection 112. Radiological protection principles concerning the natural radioactivity of building materials Luxembourg.</i>	253
Tabla 7.19.	<i>Clasificación de materiales de construcción en función de su uso. Tabla extraída de European Commission 1999. Radiation protection 112. Radiological protection principles concerning the natural radioactivity of building materials Luxembourg.</i>	254
Tabla 7.20.	<i>Índice de riesgo (I) y Radio equivalente (Ra(eq)) para los productos y subproductos obtenidos a partir de cada tratamiento químico.</i>	258

LISTA DE FIGURAS.

Figura 1.1. Diagrama de fases de CO ₂ en función de la presión y la temperatura donde se muestran las distintas fases en equilibrio.	29
Figura 1.2. Tecnología de captura de CO ₂ [67].	31
Figura 1.3. Principios básicos de los métodos de carbonatación directa e indirecta aplicado a la wollastonita.	35
Figura 2.1. Diferentes efectos que generan los electrones incidentes en una muestra.	57
Figura 2.2. Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material.	60
Figura 2.3. Difractómetro de Rayos X.	61
Figura 2.4. Componentes del difractómetro Bruker (modelo D8 Advance A25).	63
Figura 2.5. Muestra en la geometría de recuento Petri sellada al vacío.	66
Figura 2.6. Imagen de una columna de (resinas UTEVA, Triskem Int).	68
Figura 2.7. Imagen de un grupo de probetas expuestas a la atmósfera para su posterior estudio.	70
Figura 2.8. Imagen de la Incubadora de CO ₂ utilizada en los experimentos.	72
Figura 2.9. Esquema donde se representan las medidas de las velocidades de propagación de ultrasonidos (<i>V</i>) en las tres direcciones del espacio (<i>V_x</i> , <i>V_y</i> , <i>V_z</i>).	75
Figura 2.10. Imagen de rotura de una probeta a flexión.	78
Figura 2.11. Imagen de rotura de probetas a compresión.	80
Figura 3.1. Fotografía del residuo de fosfoyeso procedente de Fertiberia (Huelva, España).	89
Figura 3.2. Patrón de difracción de rayos X del fosfoyeso suministrado por los laboratorios de Radiología de la UHU. Se han identificado las principales reflexiones, A: Anhidrita (CaSO ₄) (PDF: 00-006-0226) y B: Basanita (CaSO ₄ ·0.5H ₂ O) (PDF: 00-041-0224).	90
Figura 3.3. Patrón de difracción de rayos X del fosfoyeso suministrado por Fertiberia. Se han identificado las principales reflexiones, Y: Yeso (CaSO ₄ ·2H ₂ O) (PDF:00-036-0432) y Q: Cuarzo (SiO ₂) (PDF: 01-085-0797).	91
Figura 3.4. Experimento mediante TGA de la muestra de (FY).	92
Figura 3.5. Experimento mediante granulometría de la muestra de FY.	94
Figura 3.6. Análisis SEM de la muestra de FY.	95
Figura 3.7. Residuo de aluminio.	97
Figura 3.8. Patrón de difracción de rayos X de la muestra (AlS) donde se han identificado las principales reflexiones, N: Natrita (Na ₂ CO ₃) (PDF:00-037-0451), HA: Hidróxido de aluminio y sodio hidratado (Na ₉ [Al(OH) ₆]2OH ₃ ·6H ₂ O) (PDF:00-048-0287) y OA: Óxido de aluminio y sodio NaAlO ₂ (PDF:00-033-1200).	98
Figura 3.9. Patrón de difracción de rayos x de la muestra (AlN) donde se han identificado las principales reflexiones, N: Natrita (Na ₂ CO ₃) (PDF:00-037-0451) y OAH: Óxido de aluminio y sodio hidratado (NaAlO ₂ ·1,25H ₂ O) (PDF: 00-044-0430).	99
Figura 3.10. Patrón de difracción de rayos x de la muestra (AlBL) donde se ha identificado la principal reflexión, G: Gibbsita (Al(OH) ₃) (PDF:00-029-0041).	100
Figura 3.11. Patrón de difracción de rayos X de la sosa comercial. Se han identificado las principales reflexiones, HS: Hidróxido de sodio (Na(OH) (PDF: 01-085-0733), HSH: Hidróxido de sodio hidratado (Na(OH)·H ₂ O) (PDF:00-030-1194) y H: Halita (NaCl) (PDF:01-075-0306).	103

Figura 4.1. Diagrama de flujo del tratamiento químico con fosfoyeso y sosa grado reactivo [1].	109
Figura 4.2. Esquema del tratamiento químico a partir del fosfoyeso y la sosa caústica.	110
Figura 4.3. Esquema del tratamiento químico a partir del fosfoyeso y el residuo líquido de la industria de la aceituna.	111
Figura 4.4. Esquema del tratamiento químico a partir del fosfoyeso y el residuo de la industria del aluminio.	113
Figura 4.5. Patrón de difracción de rayos X a tiempo inicial. Se han identificado las principales reflexiones, P: Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (PDF:01-084-1271) T: Tenardita (Na_2SO_4) (PDF:00-074-2036) y Q: Cuarzo (SiO_2) (PDF: 01-085-0797).	115
Figura 4.6. Imagen del líquido sobrenadante (superior). Imagen del líquido sobrenadante secado a temperatura ambiente (inferior).	116
Figura 4.7. Patrón de difracción de rayos X. Se han identificado las principales reflexiones, T: Tenardita (Na_2SO_4) (PDF:00-074-2036) y M: Mirabilita ($\text{NaSO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) (PDF: 00-002-0579).	117
Figura 4.8. Representación gráfica temperatura frente a tiempo de la reacción.	118
Figura 4.9. Imagen de cristales de tenardita.	119
Figura 4.10. Patrón de difracción de rayos X de la muestra FYTS. Se han identificado las principales reflexiones, P: Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) PDF:01-084-1271) y Y: yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (PDF:00-036-0432).	121
Figura 4.11. Patrón de difracción de rayos X de la muestra FYOS. Se han identificado las principales reflexiones, A: Anhidrita(CaSO_4)(PDF:00-006-0226) y B: Basanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) (PDF: 00-041-0224).	123
Figura 4.12. Patrón de difracción de rayos X de la muestra FYOL. Se han identificado las principales reflexiones, B: Basanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$)(PDF: 00-041-0224) y H: Halita(NaCl) (PDF:00-005-0628).	124
Figura 4.13. Patrón de difracción de rayos X de la muestra FYAS. Se identifican las principales reflexiones, K: Katoita ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$) (PDF: 00-002-1124) y T: Tenardita (Na_2SO_4) (PDF: 01-074-2036).	126
Figura 4.14. Patrón de difracción de rayos X de la muestra FYAL. Se identifica la principal reflexión, K: Katotia ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$) (PDF: 00-002-1124).	127
Figura 4.15. TGA de la muestra FYAS.	129
Figura 4.16. Morfología de cristales de katoita (A, B, C, D) y tenardita (C). Análisis químico por EDS de la tenardita (E).	130
Figura 5.1. Patrón de difracción de rayos X de la muestra (Ab). Se ha identificado las principales reflexiones: OAH: Óxido de aluminio y sodio hidratado ($\text{NaAlO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) (PDF: 00-044-0430) y N: Natrita (Na_2CO_3) (PDF: 01-018-1208).	135
Figura 5.2. Patrón de difracción de rayos X de la muestra (Am). Se han indentificado las principales reflexiones, CSH: Carbonato de sodio hidratado ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (PDF: 00-070-0845) y G: Gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (PDF:00-029-0041).	136
Figura 5.3. Esquema del proceso de carbonatación mediante burbujeo.	138
Figura 5.4. Variación del pH frente al tiempo durante la reacción de carbonatación por burbujeo.	139
Figura 5.5. Experimento de carbonatación por meteorización.	140

Figura 5.6. Patrón de difracción de rayos X de la muestra FYAB. Se han identificado las principales reflexiones, C: calcita (CaCO_3) (PDF:01-083-1762) y Q: Cuarzo (SiO_2) (PDF:01-079-1906).	141
Figura 5.7. Patrón de difracción de la muestra FYABC calentada a 800 °C. OA: Óxido de calcio (CaO) (PDF: 00-043-1001); SA: Óxido sodio aluminio (NaAlO_2) (PDF: 00-033-1200); M: Mayenita ($\text{Al}_{14}\text{Ca}_{12}\text{O}_{33}$) (PDF: 00-009-0413); OS: Óxido sulfato de calcio aluminio ($\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$) (PDF: 00-042-1478).	143
Figura 5.8. TGA de la muestra FYAB.	144
Figura 5.9. Patrón de difracción de rayos X de la muestra FYABs. Se han identificado las principales reflexiones, C: Calcita (CaCO_3) (PDF:01-084-1271), V: Vaterita (CaCO_3) (PDF: 00-025-0127) y OCA: Óxido de calcio aluminio hidratado ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{CO}_9 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) (PDF: PDF: 00-014-0083).	145
Figura 5.10. Imágenes obtenidas mediante SEM de la muestra.	147
Figura 5.11. Patrón de difracción de rayos X de la muestra FYAm. Se han identificado las principales reflexiones, T: Tenardita (Na_2SO_4) (PDF: 01-074-2036), C: Calcita (CaCO_3) (PDF:01-084-1271) y Ba: Bayerita ($\text{Al}(\text{OH})_2$) (PDF: 01-074-1119).	148
Figura 5.12. TGA de la muestra FYAm.	149
Figura 5.13. Patrón de difracción de rayos X de la muestra FYAm (lavada). Se han identificado las principales reflexiones, C: Calcita (CaCO_3) (PDF:01-084-1271) y Ba: Bayerita ($\text{Al}(\text{HO})_2$) (PDF: 01-074-1119).	150
Figura 5.14. Esquema general del proceso químico. Se divide en dos etapas: disolución y carbonatación.	151
Figura 6.1. Esquema del proceso químico para obtener la cal en pasta y precipitación de sulfato de sodio.	166
Figura 6.2. Difractogramas y fases cristalinas en las muestras C_P. Se han las principales reflexiones, P: Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (PDF: 01-084-1271), T: Tenardita(Na_2SO_4) (PDF: 01-074-2036). Además, se indentifican las intensidades I0001 e I1011 más intensas de la portlandita, es decir, las que se producen a $2\theta = 18$ y 34°	168
Figura 6.3. Difractogramas y fases cristalinas en las muestras C_S. Se han las principales reflexiones, P: Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (PDF: 01-084-1271), T: Tenardita (Na_2SO_4) (PDF: 01-074-2036). Además, se indentifican las intensidades I0001 e I1011 más intensas de la portlandita, es decir, las que se producen a $2\theta = 18$ y 34°	170
Figura 6.4. Difractogramas y fases cristalinas en las muestras C_W. Se ha identificado la principal reflexión, P: Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (PDF: 01-084-1271). Además, se indentifican las intensidades I0001 e I1011 más intensas de la portlandita, es decir, las que se producen a $2\theta = 18$ y 34°	171
Figura 6.5. Difractograma y fases cristalinas en la muestra B_S. Se han las principales reflexiones, P: Portlandita ($\text{Ca}(\text{HO})_2$) (PDF: 01-084-1271), Br: Barita (BaSO_4) (PDF: 00-005-0448).	172
Figura 6.6. Micrografías de cristales hexagonales de portlandita con hábitos tabulares.	174
Figura 6.7. Distribución del tamaño de particulas de la cal con H_2O (superior) y propanol (inferior).	175
Figura 6.8. Mecanismos de fabricación de los morteros.	178
Figura 6.9. Vista de los moldes. Proceso de Moldeado y compactación de las probetas	180

Figura 6.10. Vista de las probetas de morteros.....	181
Figura 6.11. Vistas de las probetas de morteros Grupo In (superior). Vistas de las probetas de morteros Grupo Ia (inferior).	184
Figura 6.12. Vistas de las probetas de morteros Grupo IIn (superior). Vistas de las probetas de morteros Grupo IIa (inferior).	185
Figura 6.13. Difractogramas de probetas 90días Grupo In. Se han identificado las principales reflexiones, P: Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (PDF: 01-084-1271), T: Tenardita (Na_2SO_4) (PDF: 01-074-2036), C: Calcita (CaCO_3) (PDF: 01-083-1762), Q: Cuarzo (SiO_2) (PDF: 01-079-1906).....	186
Figura 6.14. Difractogramas de probetas 90 días Grupo IIn. Difractogramas de probetas 90días Grupo In. Se han identificado las principales reflexiones, P: Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (PDF: 01-084-1271), Br: Barita (BaSO_4) (PDF: 00-005-0448)), C: Calcita (CaCO_3) (PDF: 01-083-1762), Q: Cuarzo (SiO_2) (PDF: 01-079-1906).	187
Figura 6.15. Aspecto que presentan los morteros del Grupo In mediante SEM.	189
Figura 6.16. Aspecto que presentan los morteros del Grupo Ia mediante SEM.	190
Figura 6.17. Aspecto que presentan los morteros del Grupo IIn mediante SEM.	192
Figura 6.18. Aspecto que presentan los morteros del Grupo IIa mediante SEM.	193
Figura 6.19. Grano de árido adherido a una matriz de mortero Grupo IIn con 28 días de curado (superior). Distribución mapping de elementos (inferior).	194
Figura 6.20. Vista de la fractura de una probeta representativa del Grupo I curada 28 días (superior), curada 90 días (medio) y la de una probeta del Grupo Ia (inferior), tras 21 días en la cámara (abajo).	196
Figura 6.21. Vista de la fractura de una probeta representativa del Grupo II curada 28 días (superior), curada 90 días (medio) y la de una probeta del Grupo IIa (inferior), tras 21 días en la cámara (abajo).	197
Figura 6.22. Gráfico que representa la evolución de la carbonatación en el tiempo de la zona más próxima a la superficie de un mortero del Grupo In.	199
Figura 6.23. Gráfico que representa la evolución de la carbonatación en el tiempo de la zona más próxima a la superficie de un mortero del Grupo IIn.	200
Figura 6.24. Gráfico que representa la evolución de la carbonatación en el tiempo de la zona interna de un mortero para Grupo In.	201
Figura 6.25. Gráfico que representa la evolución de la carbonatación en el tiempo de la zona interna de un mortero para Grupo IIn.	202
Figura 6.26. Ejemplo de una probeta para el estudio Grupo IIn.	204
Figura 6.27. Variación de las componentes de la velocidad de propagación de ultrasonidos en dos probetas del Grupo In.	209
Figura 6.28. Variación de las componentes de la velocidad de propagación de ultrasonidos en dos probetas Grupo IIn.	210
Figura 6.29. Gráfico que representa la velocidad media de propagación de las ondas ultrasónicas (V_m) frente al tiempo para los Grupos de morteros Grupo In y Grupo IIn.	211
Figura 6.30. Gráfica que representa la anisotropía total (ΔM) para los distintos grupos de probetas Grupo In y Grupo IIn en función del tiempo transcurrido desde su desmoldado.	214
Figura 6.31. Gráfica que representa la anisotropía relativa (Δm) para los distintos grupos de probetas Grupo In y Grupo IIn en función del tiempo transcurrido desde su desmoldado.	215

Figura 6.32. <i>Distribución de tamaño de poros de las probetas del Grupo I.</i>	218
Figura 6.33. <i>Distribución de tamaño de poros de las probetas del Grupo II.</i>	219
Figura 7.1. <i>Diagrama de bloques del ensayo de lixiviación TCLP.</i>	231

LISTA DE ABREVIATURAS.

Ab: Residuo de la industria del aluminio carbonatado mediante burbujeo.
AIBL: Fase sólida del residuo de la industria del aluminio de color blanco.
AIN: Fase sólida del residuo de la industria del aluminio de color negro.
AIS: Fase líquida del residuo de la industria del aluminio.
Am: Residuo de aluminio carbonatado por meteorización.
B_S: Cal en pasta que contiene sulfato de barrio.
C_P: Cal en pasta.
C_S: Cal en pasta secada.
C_W: Cal en pasta lavada.
FY: Fosfoyeso.
FYAB: Muestra carbonatada por burbujeo.
FYABC: Muestra calentada a 800°C.
FYABL: Líquido sobrenadante del proceso de carbonatación por burbujeo.
FYABs: Muestra carbonatada por burbujeo con presencia de polimorfos de la calcita.
FYAL: Líquido sobrenadante del tratamiento químico del fosfoyeso con el residuo del aluminio.
FYAm (lavada): Muestra carbonatada por meteorización lavada.
FYAm: Muestra carbonatada por meteorización.
FYAS: Fase sólida del tratamiento químico del fosfoyeso con el residuo de aluminio.
FYOL: Líquido sobrenadante del partir del tratamiento químico del fosfoyeso con el residuo de la aceituna.
FYOS: Fase sólida del tratamiento químico del fosfoyeso con el residuo de la aceituna.
FYTS: Fase sólida del tratamiento químico del fosfoyeso con sosa comercial.
L1: Líquido sobrenadante del tratamiento químico del fosfoyeso con sosa grado reactivo.
L_c: Resultados de lixiviación a partir de la aplicación TCLP a la muestra calcita obtenida a partir del tratamiento fosfoyeso con sosa grado reactivo.
L_ck: Resultados de lixiviación a partir de la aplicación TCLP a la muestra calcita obtenida a partir del tratamiento fosfoyeso con residuo del aluminio.
L_f: Resultados de lixiviación a partir de la aplicación TCLP a la muestra fosfoyeso.
L_p: Resultados de lixiviación a partir de la aplicación TCLP a la muestra portlandita.
L_k: Resultados de lixiviación a partir de la aplicación TCLP a la muestra katoita.
S1: Fase sólida que precipita a partir del tratamiento químico del fosfoyeso con sosa grado reactivo.
S2: Fase sólida obtenida por evaporación a partir del tratamiento químico del fosfoyeso con sosa grado.

.

Capítulo 1 . ANTECEDENTES.

1.1. MOTIVACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.

Este trabajo es contribución para resolver algunos grandes problemas medioambientales que afronta la sociedad como son: el cambio climático, la gestión de residuos y efectos asociados tales como el consumo energético y la escasez de materias primas. Esta contribución consta de dos actuaciones principales:

- 1) La reducción de emisión de gases de efecto invernadero (GEI) de las industrias mediante la captura de CO₂, entre estas el sector de fabricación de la cal que, por sus características, es una de las industrias que más GEI liberan y, por lo tanto, una de sus prioridades debe ser la obtención de cales por métodos más ecoeficientes y respetuosos con el medioambiente.
- 2) La revalorización de residuos industriales mediante su reconversión en materiales de construcción que sean capaces de competir en el mercado gracias a su ahorro en energía y costes de las materias primas.

Para ello, se diseña una tecnología de bajo coste mediante tratamiento del fosfoyeso con sosa cáustica, ya sea adquirida en el mercado, o como, se ensaya en esta tesis, obtenida de residuos como los de las industrias de la aceituna de mesa o de la del aluminio. Subproductos de este tratamiento son el sulfato sódico en solución acuosa, de amplio uso industrial como, por ejemplo, en la industria papelera. Los otros compuestos obtenidos de este tratamiento de los fosfoyesos, el hidróxido de cálcico y la katoita, se pueden utilizar como agentes capturadores del dióxido de carbono resultando calcita, también comercializable. Por otra parte, la katoita es componente del cemento de aluminio y el hidróxido de calcio, o cal apagada, es de amplio uso en la construcción. Dado que unas de las impurezas del fosfoyeso (FY) son radionúclidos y estos se transfieren a la cal, para la valorización de este subproducto es imprescindible evaluar sus implicaciones radiológicas sobre el medio ambiente y las personas, debiéndose evaluar si su impacto se atiene a lo establecido en la legislación vigente, tanto nacional como europea.

1.2. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se describen teóricamente los conceptos más importantes que se manejan en el presente trabajo y que se consideran esenciales para comprensión de los ensayos, procesos y observaciones realizadas. A su vez, se expone la motivación de la tesis.

1.3. ENFOQUE ORIENTADO HACIA LA LUCHA CONTRA EL CAMBIO CLIMÁTICO.

Aunque hay voces discordantes que consideran el calentamiento global, causante del cambio climático que está produciendo un fuerte impacto en nuestro planeta, es una consecuencia de los ciclos climáticos naturales de la Tierra, la mayor parte de la comunidad científica se inclina hacia su origen antropogénico, como así se reconoce en diferentes ámbitos internacionales [1].

Las emisiones de gases de efecto invernadero provenientes de la actividad humana, en particular las de CO₂, son las causantes del cambio climático que están modificando los ecosistemas de la Tierra, con los consiguientes graves impactos que amenazan el bienestar humano [2-4].

Por esta amenaza, se están promoviendo iniciativas, realizando grandes esfuerzos de investigación sobre tecnologías de secuestro CO₂ e incentivando estrategias para reducir estas emisiones que, en su globalidad, son actualmente de 38 Gt / año [5].

Una de estas estrategias, conocida como *cuñas de estabilización* fue propuesta por Socolow y Pacala [6,7]. Se llama cuña a una actividad o tecnología que reduce las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera; se proponen siete de estas actividades reductoras, cada una de ellas capaz de disminuir las emisiones en 3.7 Gt CO₂/año, con lo que se podría lograr la estabilización de las concentraciones atmosféricas de CO₂ en 500 ppm [6]. Este concepto ha proporcionado a la comunidad científica de este ámbito un marco común de debate sobre las ventajas e inconvenientes de las diferentes estrategias para reducir la concentración de dicho gas.

Una de esas cuñas es la captura y el secuestro geológico del carbono (CCS, Carbon Capture and Storage, por sus siglas en inglés) [6]. Aunque la práctica común en esta estrategia es el almacenamiento del CO₂ producido, a partir de combustibles fósiles, por fuentes localizadas como cementeras, plantas electroquímicas y de generación de electricidad en yacimientos de petróleo y gas agotados, incluso, en el fondo marino. En esta cuña se debería incluir la mineralización de carbono, técnica, también conocida como secuestro mineral [5], considerada como la mejor opción y más segura [8]. Este proceso captura y fija el CO₂ como fase carbonatada sólida [9,10], en el que los agentes de secuestro pueden ser tanto minerales naturales como otras materias primas [11-13].

En los últimos años, la investigación sobre mineralización de carbono se ha centrado principalmente en tres aspectos fundamentales: disminuir su elevado requerimiento energético,

acelerar la cinética del proceso y buscar materias primas alternativas como agentes de secuestro [14].

Precisamente, la *carbonatación acelerada* [15,16] de materias primas alternativas, como residuos industriales que contienen cantidades importantes de ciertos compuestos, principalmente óxidos de calcio y magnesio se están considerando como una alternativa para mitigar las emisiones de CO₂, pues, además, reduce las exigencias energéticas para plantear diseños rentables [11, 17 - 20].

Por otra parte, la comercialización de los subproductos de la carbonatación, mayormente carbonatos de calcio o magnesio mejoran la viabilidad económica del proceso, junto con las ventajas económicas que se derivan de los impuestos (tasas) sobre emisiones [21-23]. En consecuencia, actualmente las tecnologías de captura y utilización de carbono (CCU, Carbon Capture and Utilization, por sus siglas en inglés) se están desarrollando para convertir las emisiones de CO₂ en una oportunidad [24,25].

Una microestructura y un área superficial del agente de secuestro altamente reactiva son primordiales para una alta cinética de mineralización que lleve a una carbonatación total. En medio acuoso, facilita la disolución y, además, se evita la *capa de pasivación* causada por la precipitación superficial de fases secundarias no reactivas [26,27].

Además, tales características harían que los procesos de trituración u otros tratamientos previos podrían no ser necesarios, ya que muchos residuos se producen con un tamaño de partícula adecuado para un proceso de carbonatación rápida y eficiente [28-30].

En la selección de residuos industriales se siguen criterios similares a los que se aplican a la hora de seleccionar minerales naturales para la mineralización de carbono. Se usan desechos con un contenido importante en metales alcalinotérreos, como el calcio y el magnesio, un alto grado de alcalinidad y proximidad del residuo a las fuentes de CO₂ [5,11,12,17,19].

1.3.1. El fosfoyeso.

Un residuo muy adecuado como materia prima para el secuestro de carbón es el llamado fosfoyeso (FY) [23-31]. Se trata de un residuo industrial generado por la industria del ácido fosfórico

La llamada *vía húmeda* es la más usada para producir ácido fosfórico de la que resulta también sulfato de calcio, principalmente en forma de dihidratado (CaSO₄ · 2H₂O), como subproducto. Esta vía es económica, pero genera una gran cantidad de residuos (Usepa, 2002) [32] unos 5 t de FY / t de ácido fosfórico producido. Así, cada año, se producen más de 200 millones de toneladas de fosfoyeso en todo el mundo. La mayor parte de este subproducto se desecha sin ningún tratamiento, generalmente por vertido en grandes reservas. En algunos casos, se ubican en áreas costeras cercanas a las plantas de ácido fosfórico donde ocupan extensas superficies de

terreno lo que causa problemas ambientales y controversia por sus posibles implicaciones para la salud de la población local [33-38].

Un claro ejemplo es la producción de ácido fosfórico en vecindad de la ciudad de Huelva. Dicha producción comienza en 1968 y, durante los siguientes cuarenta y dos años. Los residuos de FY, suspendidos en agua, se están bombeando fuera de la planta de fertilizantes por un sistema de tuberías y luego vertiendo en un sitio cercano de 1200 ha en la marisma Mendaña junto a la desembocadura de los ríos Tinto y Odiel. La planta de fertilizantes abandona la producción de ácido fosfórico en diciembre de 2010. Sin embargo, los montones de residuos con, aproximadamente, 120 Mt de FY aún permanecen en el área sin una solución aparente y sin ninguna aplicación comercial [39] que incentive su retirada. La proximidad de este lugar a Huelva, cuyo centro urbano se encuentra a menos de 1 km, es una preocupación importante por sus supuestas implicaciones para la salud de la población local de unos, 150.000 habitantes.

Fosfoyeso es un término colectivo para designar una mezcla que comprende componentes de residuos sólidos y líquidos. Los residuos de fosfoyeso se impregnan con los reactivos químicos utilizados para la fabricación del ácido fosfórico. Por lo tanto, los productos obtenidos en el proceso industrial contienen altas concentraciones de ciertos componentes, principalmente fosfato, pero también sulfato, fluoruro y, a menudo, amonio [40]. La naturaleza y características del fosfoyeso están estrechamente influenciadas por la composición y calidad de la roca fosfórica utilizada, el proceso empleado para la producción del ácido fosfórico, el método de vertido usado, así como la edad y, por tanto, la localización y profundidad del apilamiento [41].

Los fosfoyesos son clasificados según la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA) como materiales TENORM por sus siglas en inglés (Technologically-Enhanced Naturally-Occurring Radioactive Materials). La clasificación TENORM, se refiere a aquellos materiales radiactivos que se encuentran presentes en el medio ambiente de manera natural, y cuyo contenido de algún elemento radiactivo es aumentado debido a un proceso industrial. Esta clasificación no incluye la radiación natural, sino aquella que es aumentada como consecuencia de procesos industriales. La fuente más importante que considerar de radiactividad en los TENORM se debe principalmente a la presencia de los isótopos producto del decaimiento del uranio y el torio.

Por otra parte, las rocas de fosfato también contienen metales y radionúclidos que se liberan durante el proceso industrial (Informe del OIEA, 2013) [42] y finalmente se concentran en los productos de reacción [43].

Estos componentes quedan atrapados en los intersticios de las partículas de fosfoyeso, lo que explica su naturaleza ácida y el alto potencial de liberación de contaminantes en condiciones de lixiviación [36]. Estas impurezas limitan el uso comercial del fosfoyeso. Solo el 15% de la producción mundial de FY se recicla como material de construcción, entre cuyas aplicaciones se incluye su uso como retardante de cemento, polvo de yeso de construcción, placa de yeso,

relleno de fabricación de papel, cartón de yeso de fibra, agente de relleno de minas y material de carreteras [43-49].

También se recicla como abono agrícola o enmiendas de estabilización del suelo y como controlador establecido en la fabricación de cemento Portland [50-55].

Siendo desde hace tantos años las balsas de fosfoyesos un problema en la industria del ácido fosfórico, los procesos prospectivos para la utilización a gran escala de fosfoyeso todavía están bajo investigación, con el aliciente adicional de que estos residuos también contienen concentraciones importantes de elementos de interés económico, como fósforo y tierras raras [56].

Una de las aplicaciones orientadas a mejorar el medio ambiente que se investigan se basa en el uso de FY como fuente de calcio para el secuestro de minerales de CO₂ en el marco de la mitigación de las emisiones de gases de efecto invernadero [31,46,57-60].

Estos residuos se consideran como un proceso indirecto de mineralización en dos pasos en condiciones atmosféricas.

De acuerdo con esta estrategia, el FY se transforma primero en un agente de secuestro de carbono (hidróxido de calcio) por disolución alcalina con sosa (grado reactivo) [31]. Entonces, este agente reacciona rápida y completamente con el CO₂ dando carbonatos. Así, 30 Mt de CO₂ podrían potencialmente ser secuestradas con el FY de la balsa de Huelva mediante una implementación de ingeniería simple. Además, algunos de los problemas ambientales asociados con estos desechos (por ejemplo, la movilidad de los metales pesados o los radionúclidos) se resolverían en última instancia en esta metodología, ya que estas huellas permanecerían inmovilizadas en el carbonato final [31,59].

1.3.2. Residuos líquidos industriales alcalinos.

Solo se han estudiado soluciones alcalinas de grado reactivo para la carbonatación de FY [31,60]. Sin embargo, también se pueden considerar los residuos líquidos industriales alcalinos para minimizar los costes económicos de este proceso de mineralización en dos etapas tales como los residuos líquidos cáusticos de la industria del aluminio y de la industria de la aceituna.

Los tratamientos superficiales metálicos son procesos muy importantes en muchos sectores industriales, ya que aportan diferentes propiedades a las piezas tratadas, aunque producen residuos peligrosos para la salud y el medio ambiente para los que es importante buscar soluciones para minimizarlos.

Las plantas de acabado de aluminio producen diferentes efluentes de las secciones de anodizado y grabado. El anodizado se realiza generalmente en ácido sulfúrico y el grabado se realiza en soluciones de hidróxido de sodio con concentraciones que oscilan entre 50 y 200 g/L. Típicamente, las corrientes de residuos alcalinos de la operación de grabado se tratan mezclando

con las aguas residuales ácidas de la etapa de anodizado. Sin embargo, este proceso de neutralización requiere la incorporación de un agente neutralizante adicional (NaOH o cal) debido al equilibrio ácido total. Se proponen varios métodos para recuperar y reciclar soluciones de grabado [61], como el basado en la síntesis de dawsonita [62].

Los vertidos incontrolados de los efluentes de la industria del aderezo de aceituna vienen siendo un problema medio ambiental serio en Andalucía. Dichos efluentes poseen un alto poder contaminante ya que contienen una elevada carga de materia orgánica, sólidos disueltos y lejías alcalinas. Las industrias de aceitunas generan dos tipos de vertidos: uno, que proviene del proceso de aderezo o cocido de las aceitunas y, otro debido a las operaciones que resultan del envasado. Los primeros contienen un alto pH y alta carga contaminante. En el proceso de cocido, el pH de esta fracción del vertido es muy alcalino (de 9,5 a 12,2), con una alta concentración de NaOH (7-11 kg/m³). Por otro lado, se tiene que tener presente que contiene 2,5 a 4,5 kg/m³ de polifenoles, sustancias orgánicas refractarias que actúan como biocidas, que supondrán un problema a la hora de afrontar la depuración por tratamientos biológicos del vertido.

La gran mayoría de los efluentes del aderezo de las aceitunas son dañinos e incluso pueden llegar a eliminar gran parte del ecosistema en el que se realice el vertido. Hoy día los vertidos de efluentes líquidos de las industrias de la aceituna de mesa son derivados, normalmente, a una balsa de evaporación. Las balsas de evaporación (natural) son estanques de gran superficie en los cuales se vierten estos efluentes con el fin de que se evaporen y se mitigue su impacto ambiental. Se están proponiendo medidas de control para reducir el volumen de vertidos durante el proceso de cocido. Como primera medida, se plantea la reutilización de las lejías (Na(OH). Generalmente, en esta fase se requiere un volumen de agua de 0,5 l/kg de aceituna. Esta agua, al final del vertido mantiene una concentración de NaOH entorno al 0,5 – 1%, así como un elevado contenido en materia orgánica. Esta concentración de sosa no consumida en la hidrólisis es relativamente elevada, por lo que estas lejías de cocidos se pueden volver a reutilizar suponiendo un ahorro en el gasto de la sosa, sin que por ello peligre la calidad de la aceituna obtenida.

1.4. LA TECNOLOGÍA DE CAPTURA Y ALMACENAMIENTO DE CO₂ (CAC).

Según el Panel Intergubernamental para el Cambio Climático IPCC (2005) [63], la captura y almacenamiento de dióxido de carbono se considera como una de las opciones para reducir las emisiones de dióxido de carbono provenientes de las actividades humanas, ésta se refiere fundamentalmente al proceso mediante el cual se retira dióxido de carbono de la atmósfera, o bien, se evita que llegue a ella.

El almacenamiento de CO₂ sólo es posible si esta especie química está lo suficientemente concentrada como para que sea posible su compresión hasta alcanzar un estado denominado supercrítico (densidad de 760 kg/m³ a 21,1 ° C). El objetivo de estos sistemas es separar el CO₂ producido hasta obtener una corriente de gases con una concentración de CO₂ suficientemente elevada. Una vez se dispone de esta corriente altamente concentrada en CO₂ se procede a su compresión para realizar el transporte hasta el punto donde vaya a ser almacenado de forma definitiva.

La tecnología se compone de tres procesos principales, captura, transporte y almacenamiento. Ninguna tecnología por sí sola logra proveer de toda la reducción necesaria de emisiones de CO₂ para la estabilización de la concentración de los gases de efecto invernadero en la atmósfera, desde esta perspectiva, se deben considerar en combinación con otras medidas como pueden ser una mejora en la eficiencia energética, el uso de energías renovables, la gestión de la huella de carbono, que es una herramienta de gran utilidad para controlar las emisiones en todo el ciclo de vida de los productos y servicios.

1.4.1. El CO₂ como gas de efecto invernadero.

El dióxido de carbono, también llamado anhídrido carbónico o gas carbónico, a temperatura y presión ambiente es un gas inodoro, incoloro, ligeramente ácido y no inflamable. Está compuesto por moléculas lineales de un átomo de carbono ligado a dos átomos de oxígeno, de la forma O=C=O. Es soluble en agua cuando la presión se mantiene constante. Según las condiciones de presión y temperatura, puede ser tanto líquido como sólido o fluido supercrítico. Así, a temperaturas inferiores a -79°C, a presión atmosférica solidifica, formando la nieve carbónica (llamada hielo seco), mientras que pasa de la fase líquida o vapor a fluido supercrítico a temperatura de 31°C y presión de 73 atmósferas figura 1.1 [64].

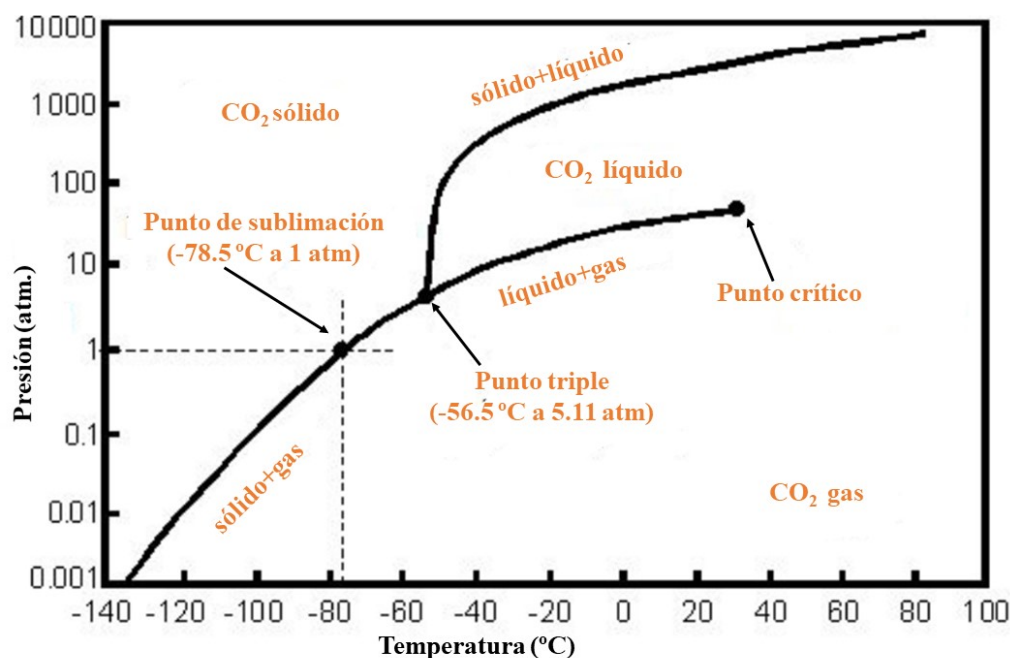


Figura 1.1. Diagrama de fases de CO₂ en función de la presión y la temperatura donde se muestran las distintas fases en equilibrio.

Se llama efecto invernadero al fenómeno por el que determinados gases que componen la atmósfera terrestre retienen parte de la energía radiante que emite el suelo calentado por la radiación solar. El vapor de agua (H₂O), el dióxido de carbono (CO₂), el óxido nitroso (N₂O), el metano (CH₄) y el ozono (O₃) son los principales gases de efecto. Además de estos, hay una serie de gases de efecto invernadero, como los halocarbonos y otras sustancias que contienen cloro y bromuro, de origen antropogénico de las que se ocupa el Protocolo de Montreal (1997). El Protocolo de Kyoto (1997) incluye otros gases, como el hexafluoruro de azufre (SF₆), los hidrofluorocarbonos (HFC), y los perfluorocarbonos (PFC), más recientemente el Kigali Amendment to the Montreal Protocol (2016), donde se llega a un acuerdo para reducir aún más los (HFC) en todo el mundo.

Actualmente existe una regulación directa para los gases causantes de efecto invernadero. De todos ellos, es el CO₂ el que más está contribuyendo al calentamiento global de nuestro planeta pues se emite en una cantidad notablemente superior a las de los demás gases (aproximadamente, el 80% de las emisiones totales). Debido sobre todo a las actividades humanas, se están liberando grandes cantidades de dióxido de carbono a la atmósfera a un ritmo mayor de aquel que los ecosistemas como los bosques y los océanos pueden absorber, estas actividades están

perturbando el equilibrio global del carbono, aumentando, de forma lenta pero continua el CO_2 en la atmósfera, propiciando cambios en el clima cuyas consecuencias son el ascenso en el nivel del mar, frecuencia y cantidad de las precipitaciones, desaparición de bosques, extinción de organismos y problemas para la agricultura [65].

1.4.2. Tecnología de captura de CO_2 .

La captura de dióxido de carbono es el primer paso en la tecnología CCS (véase Figura 1.2.). Se trata de producir un flujo concentrado de CO_2 a alta presión para que pueda transportarse fácilmente. Por tanto, para ello el CO_2 se separa de otros gases producidos por combustión de combustibles fósiles para la producción de electricidad o en otros procesos industriales.

Para poder separar el CO_2 se deben utilizar procesos de tratamiento adecuados, como la absorción acuosa, absorción sólida, separación por membranas, absorción en membranas (IPCC, IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, 2005) [63].

Esta fase es la que más se ha desarrollado, tanto a nivel teórico como aplicado, y se distinguen principalmente tres procedimientos de captura: en Precombustión, en Postcombustión y en Oxidación. El uso de uno u otro de estos métodos depende, entre otras circunstancias, de la concentración de CO_2 , la presión del gas y el tipo de combustible utilizado. A continuación, se comentan cada uno de estos procedimientos con sus ventajas e inconvenientes.

1.4.2.1. Captura de CO_2 en Precombustión.

Como su nombre indica, la pre-combustión es una técnica que se desarrolla antes de la combustión. Se basa en procesar el combustible primario (carbón) en un reactor mediante un calentamiento con vapor de agua y aire y posteriormente se convierte en una mezcla gaseosa de CO_2 y un gas sintético (*syngas*) rico en H_2 . El CO_2 se captura y el gas sintético se utiliza como combustible para la generación eléctrica. El CO_2 se puede luego comprimir para su transporte y almacenaje. Un ejemplo a nivel nacional en España, se encuentra ELCOGAS, la Central térmica de Gasificación Integrada en un Ciclo Combinado, GICC, situada en Puertollano (C. Real), donde se ha integrado una planta piloto de captura de CO_2 en precombustión. Esta va a demostrar mediante esta tecnología que la captura de CO_2 es viable conjuntamente con la producción de hidrógeno y de energía eléctrica. Esto va a permitir situar a la tecnología GICC a la vanguardia de las tecnologías limpias del carbón.

1.4.2.2. Captura de CO_2 en Postcombustion.

La captura de dióxido de carbono tras la combustión se encuentra entre las técnicas de captura más desarrolladas. Los gases generados en la combustión pasan por dos columnas: una de absorción y la otra de regeneración. En la columna de absorción el CO_2 es absorbido mediante

una solución de amina acuosa (el CO_2 reacciona con la amina mediante la absorción química), luego pasa a la columna de regeneración donde se separa el CO_2 de la solución. Los gases que salen de este proceso se queman y el CO_2 capturado se comprime para su almacenamiento y la solución de amina se recupera.

1.4.2.3. Captura de CO_2 en Oxidcombustión.

En la oxidcombustión se utiliza el oxígeno puro para quemar el combustible en lugar de utilizar el aire, de lo que resulta un gas mixto compuesto esencialmente de vapor de agua y de CO_2 . El vapor de agua se puede separar fácilmente del CO_2 mediante enfriamiento y compresión del flujo de gas. Sin embargo, al requerir una separación previa del oxígeno y del aire, este proceso resulta bastante complicado. Este medio de captura es bueno ya que retira la mayor parte de N_2 del aire comburente antes del proceso de captura para que de esta manera el flujo de CO_2 sea más concentrado. A nivel nacional en España la Fundación Ciudad de la Energía (Ciuden) (León) ha desarrollado la primera planta térmica a nivel semi- industrial situada en Compostilla de captura de dióxido de carbono (CO_2) en oxidcombustión, para impulsar la tecnología (CCS) hacia su comercialización [66].

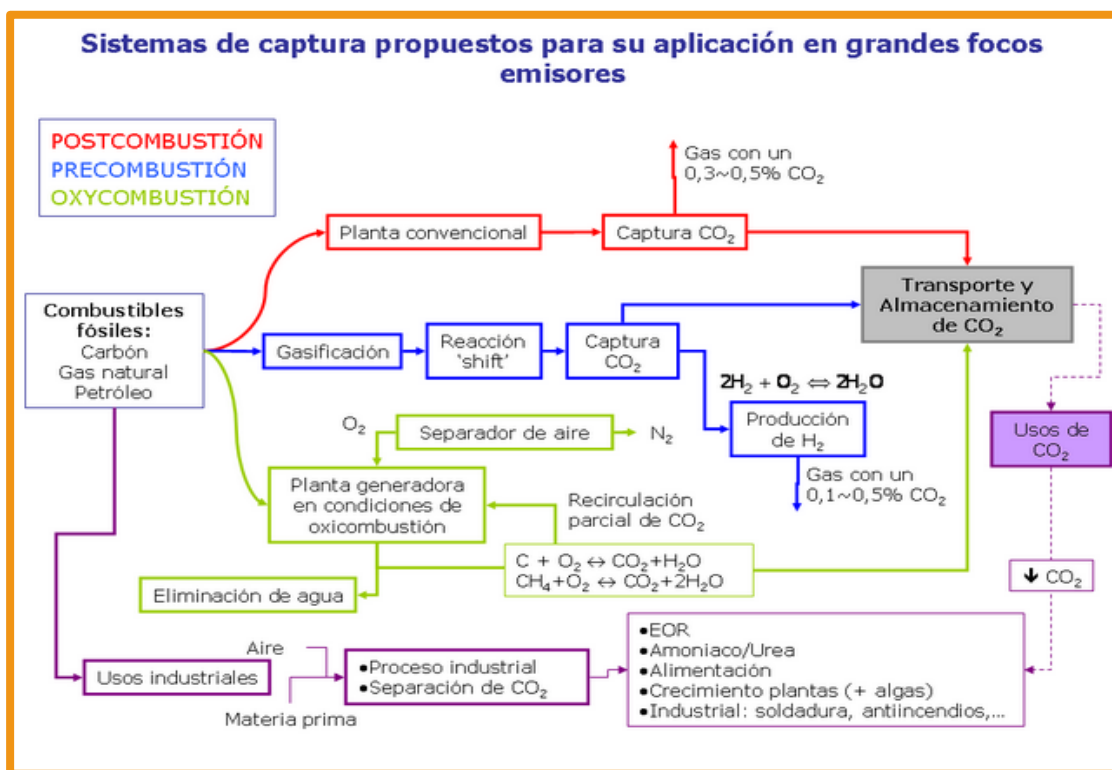


Figura 1.2. Tecnología de captura de CO_2 [67].

El problema asociado a las tecnologías de captura es la gran cantidad de energía que requieren, con un mayor consumo de combustible, que se traduce en reducir la eficiencia global de la instalación. Es de esperar que los nuevos desarrollos tecnológicos permitan reducir este impacto mediante la mejora de los procesos generales de producción de energía y los particulares de cada captura.

Si el CO₂ no es almacenado, existe la posibilidad de usarlo en la industria tras su limpiado y purificación, como la de producción de bebidas gaseosa, tratamiento de aguas residuales, o para su uso en procesos biológicos y químicos. Sin embargo, no se espera que estas salidas contribuyan significativamente a la reducción de emisiones de CO₂.

1.4.3. Tecnología de transporte de CO₂.

Una vez separado, el CO₂ se comprime para facilitar su transporte y almacenamiento. El método de transporte dependerá de cómo se vaya a almacenar. Existen dos regímenes de transporte: en continuo y en discontinuo. Ambos requieren recursos energéticos y de costes. Debido al diferente comportamiento del CO₂ según la presión y la temperatura, el transporte debe ser el adecuado para evitar, además de las fugas, su solidificación y problemas de corrosión.

En el caso de transporte en continuo a través de una tubería, antes de iniciarlo, debe modificarse temperatura y presión del CO₂ compactándolo, mediante un compresor, para así obtener una mayor cantidad de flujo que facilite su manejo en menos tiempo.

En el caso del transporte en régimen discontinuo, como puede ser en un buque, encerrado en barriles, el CO₂ previamente es licuefactado por presurización o una combinación de presurización y enfriamiento.

1.4.4. Tecnologías de almacenamiento de CO₂.

Una vez capturado el CO₂, para mitigar el cambio climático causado por las emisiones, hay que almacenarlo, evitando su posible reemisión a la atmósfera. Este último paso se denomina secuestro.

Existen tres técnicas de secuestro: el geológico, el oceánico y el mineral.

1.4.4.1. Secuestro geológico.

El secuestro geológico se refiere al confinamiento del CO₂ en una formación geológica apta. Suelen ser estructuras porosas del subsuelo con profundidades promedio de un kilómetro (Global CCS Institute, 2012) [68] que favorecen su acumulación de forma estable y segura por cientos de

miles de años. Las formaciones geológicas idóneas son las sedimentarias, como yacimientos de petróleo o gas natural agotados, acuíferos salinos profundos, capas de carbón profundas, formaciones profundas de agua salada (acuíferos salinos).

El CO₂ es inyectado en los poros de la formación geológica el cual migra a través de la roca, empujando y expulsando el fluido contenido inicialmente, si lo hubiera. Para ello, el CO₂ tiene que ser inyectado a una presión mayor de la existente en la formación.

1.4.4.2. Secuestro oceánico.

El CO₂ capturado puede inyectarse directamente en las profundidades oceánicas a más de mil metros de profundidad donde la presión (≈ 100 atm) y la temperatura (≈ 5 °C) son suficientes para mantenerlo en estado líquido, cuya densidad (1.178 t/m^3) es mayor que la del agua marina (1.027 t/m^3), con lo cual, la mayor parte, permanece aislado de la atmósfera durante muchísimos años. En este tipo de almacenamiento, el sistema de transporte más apropiado depende si la inyección se hace desde un barco, o desde la costa a donde llega por un gasoducto.

Esta técnica de almacenamiento implica algunos riesgos ambientales que hay que considerar pues el dióxido de carbono es soluble en el agua, pudiendo así cambiar el pH marino aniquilando a las especies marinas cerca de esa área. Se considera la técnica de almacenamiento más cara (IPCC, 2005) [63]. A título informativo en España, se ha creado el proyecto Cenit CO₂ parcialmente subvencionado por el Ministerio de Industria y reúne a Endesa Generación, Unión FENOSA, 14 empresas y 16 organismos de investigación y universidades. Este Proyecto incluye subproyectos sobre eficiencia en la captura de poscombustión y el almacenamiento en formaciones profundas salinas, ante la falta de yacimientos de petróleo y de gas en España.

1.4.4.3. Secuestro mineral.

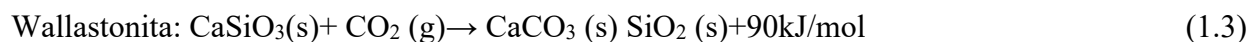
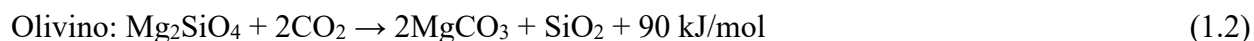
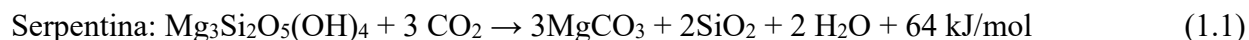
Entre las tecnologías en desarrollo se encuentra el secuestro mineral o mineralización que consiste en la fijación de CO₂ en forma de carbonatos inorgánicos insolubles

Generalmente, es calcita (CaCO₃), aunque también puede ser dolomita (CaMg (CO₃)₂), magnesita (MgCO₃), y siderita (FeCO₃). Todos estos compuestos así formados son termodinámicamente estables y, por lo tanto, el secuestro del CO₂ es considerado permanente y seguro. Esto se produce mediante una reacción química denominada carbonatación mineral. En los procesos de carbonatación mineral se usan como reactivos depósitos minerales no carbonatados. Actualmente, existe la tendencia a emplear residuos industriales ricos en calcio para aumentar la viabilidad tecnológica y económica del secuestro mineral del CO₂.

1.4.5. Principios básicos del secuestro mineral de CO₂.

El concepto de carbonatación mineral se propone en primer término por Seifritz [8], aunque los primeros estudios fueron de Lackner [10,69]. Consiste en imitar la carbonatación natural de ciertas rocas de silicatos presentes en la corteza terrestre.

A modo de ejemplo, minerales en los que se produce la carbonatación mineral por contener iones de Ca²⁺ y Mg²⁺ son la serpentina (Mg₃Si₂O₅(OH)₄), el olivino (Mg₂SiO₄) y la wollastonita (CaSiO₃). Son óxidos de magnesio y de calcio que se encuentran en los silicatos. Estos tres minerales se utilizan para el secuestro de CO₂, dando lugar a la magnesita (MgCO₃) y calcita (CaCO₃) respectivamente mediante una reacción exotérmica [70].



Sin embargo, este proceso, aunque es termodinámicamente favorable, es extremadamente lento en la naturaleza (en escala de cientos de miles de años). Por lo que es clave conseguir acelerar dicha reacción para poder diseñar procesos económicamente viables.

El proceso de carbonatación mineral puede llevarse a cabo de dos maneras distintas: in-situ o ex-situ.

- **Ex-situ:** Se refiere a la idea original del proceso de carbonatación mineral, que implica la carbonatación de minerales naturales y desechos industriales alcalinos a través de procesos químicos industriales [12]. Dentro de éste se pueden diferenciar dos vías: la carbonatación directa y la carbonatación indirecta figura 1.3.

En métodos directos, el mineral es carbonatado en un paso, mientras que, en los métodos indirectos, los componentes reactivos (como Ca o Mg, como iones u óxidos, hidróxidos, ...) se extraen primero de la matriz mineral y luego se carbonatan en un paso separado.

La carbonatación indirecta hace uso de agentes extractores que disuelven los minerales. De esta forma, se facilita la posterior carbonatación y aumenta la velocidad de reacción. El producto final de la carbonatación mineral indirecta es generalmente un carbonato bastante puro.

- **In-situ:** Consiste en inyectar CO₂ bajo tierra en condiciones optimizadas que puedan acelerar el proceso natural de carbonatación mineral. Se diferencia del almacenamiento geológico convencional porque el CO₂ debe de reaccionar con la roca que lo alberga.

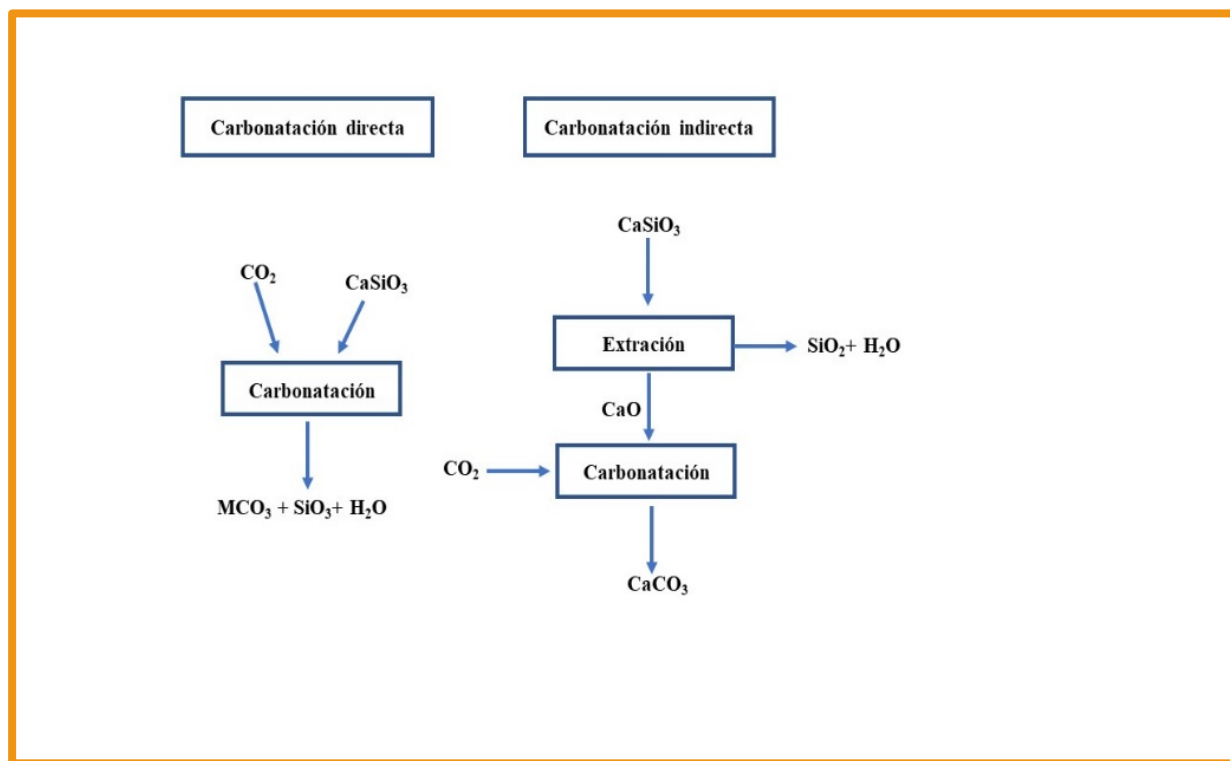


Figura 1.3. Principios básicos de los métodos de carbonatación directa e indirecta aplicado a la wollastonita.

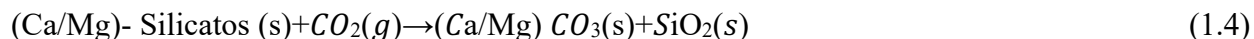
1.4.5.1. Rutas directas.

En la carbonatación mineral directa, la reacción del óxido alcalino con el CO_2 tiene lugar en una sola etapa. Se distinguen dos procesos en función de si el gas se encuentra en estado gaseoso o acuoso durante la reacción de carbonatación.

1. Carbonatación gas sólido.

Este tipo de carbonatación está considerado como el proceso de reacción más directo entre el silicato y el dióxido de carbono gas. En este proceso de carbonatación gas-sólido el CO_2 gas reacciona directamente con el óxido/hidróxido alcalino según la ecuación 1.4.

Para que tenga lugar el proceso de carbonatación son necesarias presiones muy elevadas (~340 bar) y temperaturas altas (~ 250° C) para que se puedan obtener unas velocidades de reacción razonables.



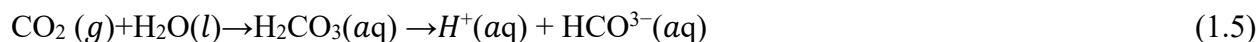
Sin embargo, aún así, las cinéticas de reacción son muy lentas para los silicatos de Ca / Mg [10,71]. Las conversiones que se obtienen para este tipo de carbonatación son todavía insignificantes, incluso a presión elevada [72]. Con lo cual las condiciones de trabajo no justifican las conversiones que se alcanzan.

Una solución al problema sería la activación de la materia prima mediante un tratamiento térmico que puede mejorar la tasa de carbonatación, pero a cambio de un consumo elevado de energía [73].

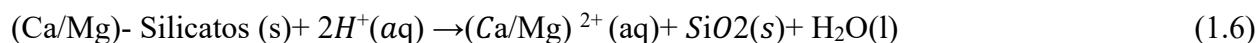
2. Carbonatación en disolución acuosa.

La carbonatación acuosa se puede considerar como una variante de la carbonatación directa en la que se utiliza agua (H₂O) para disolver el CO₂ y el mineral reactivo utilizado. En este proceso el dióxido de carbono reacciona a elevadas presiones (~150 bar) en una suspensión acuosa de mineral, consiguiendo conversiones elevadas en un tiempo inferior al proceso anterior. También requiere un control continuo del pH de la disolución. Este tipo de proceso involucra la coexistencia de tres mecanismos de reacción:

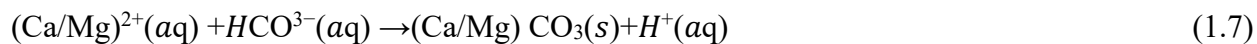
En primer lugar, el CO₂ se disuelve en agua a altas presiones y se disocia en bicarbonato (HCO³⁻) y protones, la reacción tiene lugar a un pH entre 5 a 5.5 ecuación 1.5.



En segundo lugar, los iones magnesio /calcio son liberados del mineral por los protones.

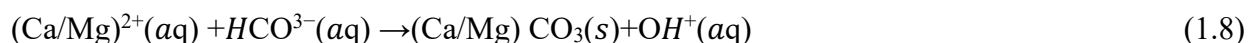


Por último, la especie carbonatada reacciona con los iones de calcio/magnesio precipitando en forma de carbonatos sólidos.



En general, se acepta que la disolución del silicato es una solución que limita la velocidad de la reacción y, como resultado, todo el esfuerzo se ha enfocado en mejorar la cinética de la disolución del silicato. Para ello se utilizan aditivos, se optimizan las condiciones de funcionamiento, como la temperatura, la presión, la concentración de CO₂, la relación líquido sólido (L/S) y la aplicación de pretratamientos que son, además, otra línea importante de investigación en la actualidad. Una idea en este campo de estudio es el uso de una solución de bicarbonato (NaHCO₃) y sal (NaCl) para acelerar la reacción [74].

Lo que ocurre es que el bicarbonato de sodio aumenta la concentración de HCO₃⁻, provocando la reacción entre el bicarbonato y el silicato dando lugar al carbonato y hidróxidos, que regulan el pH entre 7.7 y 8. Los iones hidróxidos formados vuelven a absorber CO₂ para formar de nuevo bicarbonato, manteniendo constante la concentración de éste y el pH en la disolución.



Por otro lado, la sal actúa aumentando la solubilidad de los iones magnesio /calcio en la solución debido a la formación de complejos clorados, lo que permite así aumentar la velocidad de reacción.

1.4.5.2. Rutas indirectas.

Como carbonatación indirecta se entiende todos los procesos de carbonatación que tienen lugar en más de una etapa. Lo que se busca durante estos procesos es, primero, la extracción de los componentes reactivos de los silicatos (Ca²⁺, Mg²⁺) por medio de la utilización de diversos agentes extractores que disuelven el mineral para, a continuación, hacer reaccionar dichos componentes con CO₂, en fase acuosa o gaseosa.

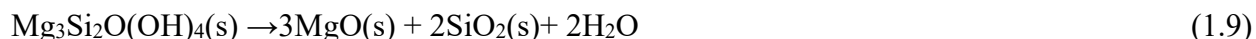
Esta reacción es exotérmica y el calor liberado es reutilizado para reducir el elevado coste energético que requiere el proceso. Además, en esta ruta los agentes extractores deben ser recuperados completamente.

1. Carbonatación gas sólido.

Como la cinética de carbonatación en la ruta directa gas-sólido es demasiado lenta, se propone una ruta indirecta en la cual la primera etapa es la disolución del mineral y la segunda, una carbonatación gas-sólido pudiéndose así superar algunos de los problemas que plantea la primera ruta.

Así, el proceso de carbonatación del MgO es significativamente más lento que el de Mg(OH)₂ [75]. Zevenhoven et al. [76,77], por la imposibilidad de obtener Mg (OH)₂ de la serpentina en un solo paso debido a limitaciones termodinámicas, comparan dos vías de carbonatación:

Una carbonatación de dos pasos extrayendo, en primer lugar, MgO y su subsiguiente carbonatación. La otra vía consta de tres pasos: extracción de MgO que luego se hidrata para obtener Mg(OH)₂ que, finalmente, se carbonata, según las siguientes reacciones:



Los ensayos realizados muestra que la carbonatación del Mg(OH)₂ es más rápida que la del MgO, y también es preferible desde un punto de vista de la eficiencia energética [77, 78].

2 Carbonatación en disolución acuosa.

Para el proceso de carbonatación mineral indirecta se han estudiado diversos ácidos y bases como agentes extractores. Con todos ellos, el proceso se realiza en dos etapas: una primera en la que se extrae el ion de calcio o de magnesio del mineral y una segunda en la cual se obtienen como productos finales carbonato correspondiente y el agente extractor inicial. Para mejorar la cinética de reacción, la presión durante el proceso debe ser elevada.

A continuación, se presenta, como prototipos, los procesos de extracción con ácido clorhídrico y con sosa cáustica.

a) Proceso de extracción con ácido clorhídrico.

Lackner propuso utilizar ácido clorhídrico (HCl) para extraer Ca o Mg de una matriz de silicato [79,80]. A modo de ejemplo, se explican los pasos llevados a cabo para el caso de la serpentina como materia prima, donde la extracción del magnesio utilizando HCl se obtiene en forma de Mg(OH)₂.

El proceso de extracción con HCl(aq) se desarrolló para la extracción del magnesio de la serpentina (Mg₃Si₂O₅(OH)₄ (s)) en forma de Mg (OH)₂. La extracción tiene lugar en tres pasos previos a la carbonatación, en los cuales se forma un complejo intermedio de MgCl (OH)(aq), que en agua queda finalmente como Mg (OH)₂(s)+ MgCl₂·6H₂O (aq). El agente extractor (HCl)

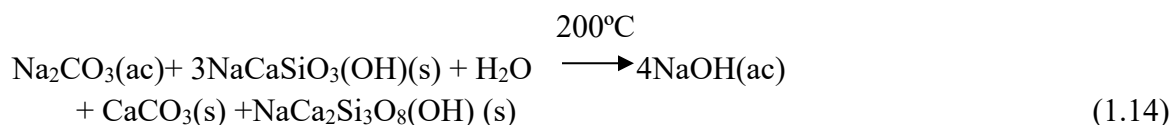
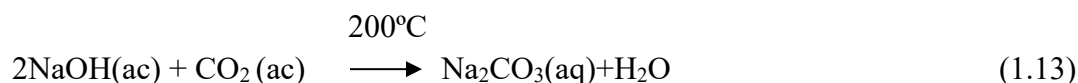
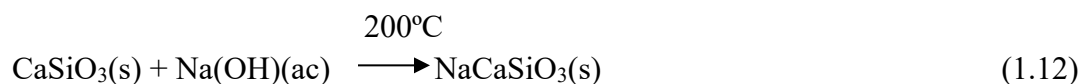
es recuperado durante este método. El elevado consumo energético en la etapa donde se forma el $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Se reduce mediante el uso de sal fundida ($\text{MgCl}_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$) como agente extractor, aunque tiene la desventaja del alto carácter corrosivo de esta sal.

Por último, tiene lugar el secuestro mineral de CO_2 , según la ecuación (1.11).

También se han estudiado en el uso de otros ácidos capaces de realizar la función del ácido clorhídrico como son el sulfúrico, el nítrico, el fórmico [81], y el etilendiaminotetraacético (EDTA) [82], el succínico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$) [83] y el acético [84, 85].

b) Proceso de extracción con sosa cáustica.

El uso de sosa cáustica ($\text{Na}(\text{OH})$) para la extracción de Ca y Mg de minerales de silicato con el propósito de la carbonatación mineral fue propuesto por primera vez por Blencoe et al. [86] partiendo de la wollastonita, mediante las reacciones siguientes:



En otro procedimiento se ha utilizado amonio y [87] otros minerales, como anortita, labradorita, olivino y serpentina, también se proponen como materias [81,86].

Además, residuos como el fosfoyeso [31], yeso rojo [88], cenizas volantes ricas en Ca [86] se utilizan como materia prima en este tipo de procesos.

1.5. PROCESO DE PRODUCCIÓN DE CAL

Dada la relevancia de este proceso en el contexto global de la tesis, parece adecuado añadir información sobre la producción de cal.

La producción de cal es típicamente un proceso que conlleva altas emisiones de CO₂. La cal viva se produce por calcinación de piedra caliza aproximadamente a 1000 ° C en un horno según la reacción:



Por lo tanto, se emiten 78,6 t de CO₂ por cada 100 t de cal viva producida. La emisión de CO₂ proviene no solo de la calcinación de piedra caliza, sino también de la producción de la energía necesaria para calentar la cal, que generalmente se obtiene de los combustibles fósiles.

Dependiendo del tipo de horno, el consumo de energía utilizado para obtener un rango de cal viva de 3,7 a 7,5 GJ / t [89] también representa un alto impacto económico en términos de costes de fabricación (aproximadamente 60% del total).

Durante los procesos secundarios de apagado y trituración, según el método de producción específico, las fábricas de cal generan emisiones a la atmósfera, además de transferir residuos contaminantes al agua y suelo. Además, el ambiente puede verse afectado por el ruido y los malos olores. Las partículas de NO_x, SO₂ y CO son otros contaminantes emitidos a la atmósfera. Dependiendo de la piedra caliza y del combustible empleado, también pueden resultar dibenzo-para-dioxinas y dibenzofuranos policlorados, carbono orgánico total, metales y ácido clorhídrico e fluorhídrico. Las conclusiones establecidas de las mejores técnicas disponibles (MTD) según la Directiva 2010/75 / UE del Parlamento Europeo y del Consejo sobre Emisiones Industriales para la Producción de Cemento, Cal y Óxido de Magnesio [90] sugieren niveles de consumo y emisiones asociadas al MTD. La directiva MTD trata con tecnologías limpias, tratamientos de efluentes emergentes, tecnologías de reciclaje y estrategias de gestión. En esta presente tesis, se propone un proceso para la producción de cal que cumple con esta directiva.

1.6. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- [2] Climate change 2014: synthesis report, in: R.K. Pachauri, L.A. Meyer (Eds.), Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC, Geneva, 2014.
- [3] J. Hansen, P. Kharecha, M. Sato, V. Masson-Delmotte, F. Ackerman, D. Beerling, et al., *Assessing dangerous climate change: required reduction of carbon emissions to protect young people future generations and nature*, PLoS One 8 (2013) e81648.
- [4] The Keeling Curve, SCRIPPS Institution of Oceanography, University of California (San Diego, USA). <https://scripps.ucsd.edu/programs/keelingcurve/>.
- [5] I.M. Power, A.L. Harrison, G.M. Dipple, S.A. Wilson, P.B. Kelemen, M. Hitch, G. Southam, *Carbon mineralization: from natural analogues to engineered systems*, Rev. Mineral. Geochem. 77 (2013) 305–360.
- [6] S. Pacala, R. Socolow, *Stabilization wedges: solving the climate problem for the next 50 years with current technologies*, Science 305 (2004) 968–972.
- [7] R.H. Socolow, S.W. Pacala, *A plan to keep carbon in check*, Scientific American September 2006 28-35. www.scientificamerican.com/article.cfm?id=a-plan-to-keep-carbon-in
- [8] K.S. Lackner, *A Guide to CO₂ sequestration*, Science, 300, 1677-1678.
- [9] W. Seifritz, *CO₂ disposal by means of silicates*, Nature. 345 (1990) 486.
- [10] K.S. Lackner, C.H. Wendt, D.P. Butt, E.L. Joyce, D.H. Sharp, *Carbon dioxide disposal in carbonate minerals*, Energy. 20 (1995) 1153–1170.
- [11] E. Bobicki, Q. Liu, Z. Xu, H. Zeng, *Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes*, Prog. Energy Combust. 38 (2012) 302–320.
- [12] A.A. Olajire, *A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO₂*, Energy Proced. 37 (2013) 6999–7005.
- [13] J. Sipila, S. Teir, R. Zevenhoven, *Carbon Dioxide Sequestration by Mineral Carbonation: Literature Review Update*, (2008) 2005–2007, Abo Akademi University, Turku, Finland.
- [14] V. Romanov, Y. Soong, C. Carney, G. Rush, B. Nielsen, W. O'Connor, *Mineralization of carbon dioxide: a literature review*, Chembioeng. Rev. 2 (2015) 231–256.
- [15] M. Fernandez-Bertos, S. Simons, C. Hills, P. Carey, *A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂*, J. Hazard. Mater. 112 (2004) 193–205.
- [16] P.J. Gunning, C.D. Hills, P.J. Carey, *Accelerated carbonation treatment of industrial wastes*, Waste Manag. 30 (2010) 1081–1090.

- [17] P. Renforth, C. Washbourne, J. Taylder, D. Manning, *Silicate production and availability for mineral carbonation*, Environ. Sci. Technol. 45 (2011) 2035–2041.
- [18] A. Sanna, M. Dri, M. Hall, M. Maroto-Valer, *Waste materials for carbon capture and storage by mineralisation (CCSM) – a UK perspective*, Appl. Energy 99 (2012) 545–554.
- [19] A. Kirchofer, A. Becker, A. Brandt, J. Wilcox, *CO₂ mitigation potential of mineral carbonation with industrial alkalinity sources in the United States*, Environ. Sci. Technol. 47 (2013) 7548–7554.
- [20] Y. Kuwahara, H. Yamashita, *A new catalytic opportunity for waste materials: application of waste slag based catalyst in CO₂ fixation reaction*, J. CO₂ Util. 1 (2013) 50–59.
- [21] D. Huntzinger, J. Gierke, L. Sutter, S. Kawatra, T. Eisele, *Mineral carbonation for carbon sequestration in cement kiln dust from waste piles*, J. Hazard. Mater. 168 (2009) 31–37.
- [22] M. Hitch, G. Dipple, *Economic feasibility and sensitivity analysis of integrating industrial-scale mineral carbonation into mining operations*, Miner. Eng. 39 (2012) 268–275.
- [23] R. Cuéllar-Franca, A. Azapagic, *Carbon capture, storage and utilisation technologies: a critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts*, J. CO₂ Util. 9 (2015) 82–102.
- [24] V. Duraccio, M. Gnani, V. Elia, *Carbon capture and reuse in an industrial district: a technical and economic feasibility study*, J. CO₂ Util. 10 (2015) 23–29.
- [25] S. Teir, T. Kotiranta, J. Pakarinen, H. Mattila, *Case study for production of calcium carbonate from carbon dioxide in flue gases and steelmaking slag*, J. CO₂ Util. 14 (2016) 37–46.
- [26] V. Morales-Flórez, A. Santos, I. Romero-Hermida, L. Esquivias, *Hydration and carbonation reactions of calcium oxide by weathering: kinetics and changes in the nanostructure*, Chem. Eng. J. 265 (2015) 194–200.
- [27] A. Santos, M. Ajbary, V. Morales-Flórez, A. Kherbeche, M. Piñero, L. Esquivias, *Larnite powders and larnite/silica aerogel composites as effective agents for CO₂ sequestration by carbonation*, J. Hazard. Mater. 168 (2009) 1397–1403.
- [28] V. Morales-Flórez, A. Santos, A. Lemus, L. Esquivias, *Artificial weathering pools of calcium-rich industrial waste for CO₂ sequestration*, Chem. Eng. J. 166 (2011) 132–137.
- [29] R. Pérez-López, G. Montes-Hernandez, J. Nieto, F. Renard, L. Charlet, *Carbonation of alkaline paper mill waste to reduce CO₂ greenhouse gas emissions into the atmosphere*, Appl. Geochem. 23 (2008) 2292–2300.
- [30] E. Rendek, G. Ducom, P. Germain, *Carbon dioxide sequestration in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash*, J. Hazard. Mater. 128 (2006) 73–79.

- [31] C. Cárdenas-Escudero, V. Morales-Flórez, R. Pérez-López, A. Santos, L. Esquivias, *Procedure to use phosphogypsum industrial waste for mineral CO₂ sequestration*, J. Hazard. Mater. 196 (2011) 431–435.
- [32] USEPA (2002) U.S. Environmental Protection Agency, 2002. *National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants*, Subpart R.
- [33] A. B. Parreira, A.R.K. Kobayashi, O.B. Silvestre, *Influence of Portland cement type on unconfined compressive strength and linear expansion of cement stabilized phosphogypsum*, J Environ Eng. 129 (2003) 956-960.
- [34] M. Villa-Alfageme, F. Mosqueda, S. Hurtado, J. Mantero, G. Manjón, R. Periañez, F. Vaca, R. García-Tenorio, *Contamination and restoration of an estuary affected by phosphogypsum releases*, Sci. Total Environ. 408 (2009) 69-77.
- [35] F. Papageorgiou, A. Godelitsas, T.J. Mertzimekis, S. Xanthos, N. Voulgaris, G. Katsantonis, *Environmental impact of phosphogypsum stockpile in remediated Schistos waste site (Piraeus, Greece) using a combination of gamma-ray spectrometry with geographic information systems*, Environ. Monit. Assess. 188 (2016) 133.
- [36] R. Pérez-López, F. Macías, C.R. Cánovas, A.M. Sarmiento, S.M Pérez-Moreno, *Pollutant flows from a phosphogypsum disposal area to an estuarine environment: An insight from geochemical signatures*, Sci Total Environ. 553 (2016) 42-51.
- [37] J.A.G. Corisco, J. Mihalik, M.J. Madruga, M.I. Prudencio, R. Marqués, M. Santos, M. Reis, *Natural Radionuclides, Rare Earths and Heavy Metals Transferred to the Wild Vegetation Covering a Phosphogypsum Stockpile at Barreiro, Portugal*, Water Air Soil Pollut. 228 (2017) 235.
- [38] F. Macias, C.R. Canovas, P. Cruz-Hernandez, S. Carrero, M.P. Asta, J.M. Nieto, R. Perez-Lopez, *An anomalous metal-rich phosphogypsum: Characterization and classification according to international regulations*, J Hazard Mater. 331 (2017) 99-108.
- [39] J. P. Bolívar, R. García-Tenorio, M. García-León, *Fluxes and distribution of natural radionuclides in the production and use of fertilizers*, Appl Radiat Isot. 46 (1995) 717-718.
- [40] B.G. Lottermoser, *Mine Wastes: Characterization, Treatment, Environmental Impacts*, Springer, Berlin Heidelberg (2010)
- [41] *Fosfoyeso*. Aplicación del Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX).
- [42] IAEA (International Atomic Energy Agency) Annual Report for 2013.
- [43] P.M. Rutherford, M.J. Dudas, R.A. Samek, *Environmental impacts of phosphogypsum*, Sci Total Environ. 149 (1994) 1-38.
- [44] L. Yang, Y. Yan, Z. Hu, *Utilization of phosphogypsum for the preparation of nonautoclaved aerated concrete*, Constr. Build. Mater. 44 (2013) 600-606.

- [45] E. Saadaoui, N. Ghazel, Ch.B. Romdhane, N. Massoudi, *Phosphogypsum: potential uses and problems*, Int. J. Stud. 74 (2017) 558-567.
- [46] H. Zhao, H. Li, W. Bao, C. Wang, S. Li, W. Lin, *Experimental study of enhanced phosphogypsum carbonation with ammonia under increased CO₂ pressure*, J. CO₂ Util. 11 (2015) 10–19.
- [47] M. P. Campos, L.J.P. Costa, M.B. Nisti, B.P. Mazzilli, *Phosphogypsum recycling in the building materials industry: assessment of the radon exhalation rate*, J. Environ. Radioact. 172 (2017) 232-236.
- [48] F.D. Holanda, H. Schmidt, V.A. Quarcioni, *Influence of phosphorus from phosphogypsum on the initial hydration of Portland cement in the presence of superplasticizers*, Cement Concrete Composites. 83 (2017) 384-393.
- [49] N. Mechi, R. Khiari, M. Ammar, E. Elaloui, M.N. Belgacem, *Preparation and application of Tunisian phosphogypsum as fillers in papermaking made from Prunus amygdalus and Tamarisk sp*, Powder Technol. 312 (2017) 287-293.
- [50] I.S. Alcorido, J.E. Recheigl, *Phosphogypsum in agricultura: A Review*, Adv Agron. 118 (1993) 49-55.
- [51] R. Domínguez, M.C. Del Campillo, F. Peña, A. Delgado, *Effect of soil properties and reclamation practices on phosphorus dynamics in reclaimed calcareous marsh soils from the Guadalquivir Valley, SW Spain*, Arid Land Res. Manage. 16 (2001) 203-221.
- [52] J.M. Abril, R. Garcia-Tenorio, R. Perianez, S.M. Enamorado, L. Andreu, A. Delgado, *Occupational dosimetric assessment (inhalation pathway) from the application of phosphogypsum in agriculture in South West Spain*, J. Environ. Radioact. 100 (2009) 29-34.
- [53] H. Tayibi, M. Choura, F.A. Lopez, F.J. Alguacil, A. Lopez-Delgado, *Environmental and management of phosphogypsum*, J. Environ Manag. 90 (2009) 2377-2386.
- [54] O. Hentati, N. Abrantes, A. Caetano, S. Bouguerra, F. Goncalves, J. Roembke, R. Pereira, *Phosphogypsum as a soil fertilizer: Ecotoxicity of amended soil and elutriates to bacteria, invertebrates, algae and plants*, J Hazard Mater. 294 (2015) 80-89.
- [55] M. Smaoui-Jardak, W. Kriaa, M. Maalej, M. Zouari, L. Kamoun, W. Trabelsi, F. Ben Abdallah, N. Elloumi, *Effect of the phosphogypsum amendment of saline and agricultura soils on growth, productivity and antioxidant enzyme activities of tomato (Solanum lycopersicum L.)*, Ecotoxicology. 26 (2017) 1089-1104.
- [56] A. Lambert, J. Tam, G. Azimi, *Microwave Treatment for Extraction of Rare Earth Elements from Phosphogypsum*, Rare Metal Technology. (2017) 47-53.
- [57] X. Msila, D. Billing, G. David, W. Barnard, *Capture and storage of CO₂ into waste phosphogypsum: the modified Merseburg process*, Clean Technol Environ Policy. 18 (2016) 2709-2715.

- [58] H. Xie, J. Wang, Z. Hou, Y. Wang, T. Liu, L. Tang, W. Jiang, *CO₂ sequestration through mineral carbonation of waste phosphogypsum using the technique of membrane electrolysis*, Environ. Earth Scie. 75 (2016) 1216.
- [59] M. Contreras, R. Pérez-López, M. Gázquez, V. Morales-Flórez, A. Santos, L. Esquivias, J.P. Bolivar, *Fractionation and fluxes of metals and radionuclides during the recycling process of phosphogypsum wastes applied to mineral CO₂ sequestration*, Waste Manag. 45 (2015) 412–419.
- [60] H.P. Matila, R. Zevenhoven, *Mineral carbonation of phosphogypsum waste for production of useful carbonate and sulfate salts*, Front. Energy Res. 3 (2015).
- [61] E. Álvarez-Ayuso, *Approaches for the treatment of waste streams of the aluminium anodising industry*, J. Hazard. Mater. 164 (2009) 409–414.
- [62] E. Álvarez-Ayuso, H. Nugteren, *Synthesis of dawsonite: a method to treat the etching waste streams of the aluminium anodising industry*, Water Res. 39 (2005) 2096–2104.
- [63] IPCC (2005) Special report on CO₂ capture and storage. Cambridge University Press, Cambridge.
- [64] F. Lourdes Vega. *El CO₂ como recurso: De la captura a los usos industriales*. Fundación Gas Natural, 2010. ISBN: 978-84-614-1195-5
- [65] *El Cambio Climático, los bosques y las medidas para reducir las emisiones provenientes de la deforestación*. Publicado en 2016 por WWF - World Wildlife Fund INC. / Word Wide Fund Nature (Organización Mundial de Conservación) en Asunción, Paraguay en el marco de la iniciativa ParLU
- [66] R. Sanger, T. Wall, R. Spörl, M. Paneru, S. Grathwohl, M. Weidmann, G. Scheffknecht, D. McDonald, K. Myöhänen, J. Ritvanen, S. Rahiala, T. Hyppänen, J. Mletzko, A. Kather, S. Santos, *Oxyfuel combustion for CO₂ capture in power plants*, Int. J. Greenh. Gas. Con. 40 (2015) 55-125.
- [67] <http://www.minasyenergia.upm.es/investigacion/co2/mineralizacion.2.htm>
- [68] Global CCS Institute, 2012.
<http://www.globalccsinstitute.com/publications/data/dataset/status-ccs-project-database>
- [69] F. Goff, K.S. Lackner, *Carbon dioxide sequestering using ultramafic rocks*. Environ. Geosci. 5 (1998) 89-101.
- [70] <http://www.minasyenergia.upm.es/investigacion/co2/mineralizacion.2.htm>
- [71] K.S. Lachner, D.P. Butt, C.H. Wendt, *Progress on binding CO₂ in mineral substrates*. Energy Convers Manage. 38 (1997) S259–S264.

- [72] R. Zevenhoven, J. Kohlmann, ***CO₂ sequestration by magnesium silicate mineral carbonation in Finland***. In *Second Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage*, Göteborg, October 26 (2001).
- [73] R. Zevenhoven, J. Kohlmann, A. Mukherjee, ***Direct dry mineral carbonation for CO₂ emissions reduction in Finland***, In: Proceedings of the 27 th International Conference on Coal Utilization and Fuel Systems, Clearwater, FL, USA (2002).
- [74] W.K. O'connor, D.C. Dahlin, D. Nilsen, D.N. Rush, G.E. Walters, R.P. Turner ***Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation: results from recent studies and current status***. In: Proceedings from the 1st National Conference on Carbon Sequestration, May 14–17, 2001, Washington DC.
- [75] Butt, D.P., Lackner, K.S., Wendt, C.H., Conzone, S.D., Kung, H., Lu, Y.C., Bremser, J.K., ***Kinetics of thermal dehydroxylation and carbonation of magnesium hydroxide***, J. Am. Ceramic Soc. 7 (1996) 1892-1898.
- [76] R. Zevenhoven, S. Teir, S. Eloneva, ***Heat optimisation of a staged gas-solid mineral carbonation process for long-term CO₂ storage***, Energy. 33 (2008) 362-370.
- [77] R. Zevenhoven, S. Tier, ***Long term storage of CO₂ as magnesium carbonate in Finland***, Proceedings of the Third Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration, May 3-6, 2004, Alexandria (VA), USA, (paper 217).
- [78] R. Zevenhoven, J. Fagerlund, J.K. Songok, ***CO₂ mineral sequestration: Developments toward large-scale application***. Greenhouse Gas Sci.Technol. 1 (2011) 48–57.
- [79] K.S. Lackner, C.H. Wendt, D.P. Butt, E.L. Joyce, D.H. Sharp, ***Carbon dioxide disposal in carbonate minerals***, Energy. 20 (1995) 1153-1170.
- [80] D.P. Butt, K.S. Lackner, C.H. Wendt, R. Vaidya, D. L. Pile, Y. Park, T. Holesinger, D.M. Harradine, K. Nomura, ***The kinetics of binding carbon dioxide in magnesium carbonate***, Proceedings of the 23rd international technical conference on coal utilization and fuel systems, 9-13 March, 1998, Clearwater, FL, USA.
- [81] S. Teir, H. Revitzer, S. Eloneva, C-J. Fogelholm, R. Zevenhoven, ***Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids***. Int. J Miner Process. 83 (2007) 36-46.
- [82] S.C. Krevor, K.S. Lackner, ***Enhancing process kinetics for mineral carbon sequestration***. Energy Procedia.1 (2009) 4867-4871.
- [83] J. Baldyga, M. Henczka, K. Sokolnicka, ***Utilization of carbon dioxide by chemically accelerated mineral carbonation***, Mater Lett. 64 (2010) 702-704.
- [84] W.J.J. Huijgen, R.N.J. Comans, ***Carbon Dioxide Sequestration by Mineral Carbonation: Literature Review***. Report number ECN-C-03-016. Energy Research Centre of the Netherlands (ECN), Petten, The Netherlands. 2003.
- [85] E.R. Bobicki, Q. Liu, Z. Xu, H. Zeng, ***Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes***, Prog. Energy Combust. Sci. 38 (2012) 302–320.

- [86] J.G. Blencoe, D.A. Palmer, L.M. Anovitz, J.S. Beard, *Carbonation of metal silicates for long-term CO₂ sequestration*. Patent application. WO 2004/094043. 2004.
- [87] W. Bao, H. Zhao, H. Li, S. Li, W. Lin, *Process simulation of mineral carbonation of phosphogypsum with ammonia under increased CO₂ pressure*, J. CO₂ Util. 17 (2017) 125-136.
- [88] S.M. Pérez-Moreno, M.J. Gázquez, J.P. Bolívar, *CO₂ sequestration by indirect carbonation of artificial gypsum generated in the manufacture of titanium dioxide pigments*, Chem. Eng. J. 262 (2015) 737–746.
- [89] International Energy Agency. *Tracking Industrial Energy Efficiency and CO₂ Emissions*, International Energy Agency: Paris, France, 2007.
https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/tracking_emissions.pdf.
- [90] *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide*; European IPPC Bureau, Institute for Prospective Technological Studies, European Commission: Seville, Spain, 2013.
http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/CLM_30042013_DEF.pdf.

Capítulo 2 . METODOLOGÍA DE ESTUDIO.

2.1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se enumeran y describen brevemente cada una de las técnicas analíticas empleadas y los equipos utilizados a lo largo de la presente investigación. Además, se hace una descripción detallada de las metodologías de los ensayos experimentales realizados.

2.2. TÉCNICAS DE ANÁLISIS.

2.2.1. Análisis termogravimétrico (TGA).

El análisis termogravimétrico da cuenta de la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura. La muestra se encuentra suspendida de una microbalanza en un horno con atmósfera controlada donde se calienta a una velocidad determinada. El equipo registra el peso y la temperatura a intervalos prefijados de tiempo.

El equipo utilizado fue STD Q600, se encuentra en el Servicio de Caracterización Funcional situado en el Centro de Investigación Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS).

Todas las medidas se realizan en atmósfera de N_2 con un flujo de 100.0 ml/min.

El rango de temperaturas de los ensayos va desde la temperatura ambiente hasta 1000°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

2.2.2. Granulometría.

La distribución de tamaño de partículas de las muestras se determina mediante difracción de luz láser. Se trata de una técnica reconocida que está normativizada por la ISO 13320:2009. Esta técnica proporciona muchas ventajas ya que puede ser utilizada para diferentes sistemas de partículas, es fácil y rápida, no requiere de ninguna calibración pues tiene una verificación sencilla con materiales de referencia estándar, además tiene un amplio rango de medida de tamaños, desde menos de 100 nm a más de 2 mm [1].

Esta técnica se basa en la dispersión de la luz por las partículas. El ángulo de dispersión está en relación inversa al tamaño de estas. Mediante una fuente de luz láser, cuyo haz atraviesa la muestra, y una serie de detectores, cuyos registros se procesan por un *software* se obtiene el patrón de la luz difractada.

La difracción láser utiliza la teoría Mie de la dispersión de la luz para calcular la distribución de tamaño de partícula, suponiendo un modelo de esfera equivalente al volumen. Esto quiere decir que supone que las partículas medidas son esféricas y los resultados que muestra este análisis se registran como un diámetro de la esfera equivalente al volumen de la partícula [1].

La teoría Mie asume que la partícula es una esfera uniforme homogéneamente óptica y requiere que se conozcan las propiedades ópticas (índice de refracción, con su componente imaginaria) de

la muestra, junto con el índice de refracción del dispersante. Por lo general, las propiedades ópticas del dispersante son relativamente fáciles de encontrar a partir de los datos publicados, y muchos instrumentos modernos cuentan con bases de datos integradas que incluyen dispersantes comunes.

Existe una teoría simplificada que consiste en usar la aproximación Fraunhofer que no requiere que se conozcan las propiedades ópticas de la muestra porque las partículas se consideran discos completamente opacos. Esto proporciona resultados exactos para partículas grandes. Sin embargo, debe utilizarse con precaución, según ISO 13320, cuando se trabaja con muestras que puedan tener partículas de menos de 50 μm , o cuando estas sean relativamente transparentes, a diferencia de la teoría de Mie que sirve para cualquier tamaño y transparencia de partícula.

Por tanto, para el análisis del tamaño de partículas se utiliza el Analizador de Tamaño de Partículas (*Mastersizer 2000*) del Servicio de Caracterización Funcional CITIUS. El equipo puede medir partículas en polvo en un rango de 0,02 a 2000 micras.

Dependiendo de la cantidad y de la naturaleza de la muestra se pueden usar distintas unidades de dispersión siendo éstas:

- Vía húmeda Hydro 2000S con 100 ml de agua u otros líquidos.
- Vía seca Scirocco 2000, utiliza aire seco como agente dispersante.

El equipo cuenta con un *software* (SOP) de control que permite crear un entorno de trabajo personalizado donde se definen las variables de control (presión de aire en bar, % vibración de la bandeja, etc) para cada tipo de ensayo.

Las condiciones de medidas utilizadas para el análisis varían según las características de la muestra a analizar:

La muestra de fosfoyeso, que es un residuo sólido con cierto grado de humedad ($\sim 21\%$) el cual se seca en el horno a 40°C (véase Sección 3.2.1), sin más tratamiento, se opta por el método vía seca. Las condiciones del experimento son los estándares utilizadas para este tipo de material. Las condiciones experimentales se pueden extraer del *software* (*Standard Operating Procedure*)

(SOP), en el que se considera la aproximación de Fraunhofer, con una presión de dispersión de 3 bar y un porcentaje de vibración del 30%.

En el caso de la portlandita (Ca(OH)_2), la muestra se encuentra en solución acuosa (véase Sección 6.2) por lo que, con la idea de realizar la medida en las condiciones reales de la muestra, se opta por utilizar el análisis vía húmeda.

El experimento se lleva a cabo siguiendo el protocolo para dispersiones húmedas, basado en el

propuesto por Rosell (2013), es el siguiente [2]:

Una pequeña alícuota de muestra se coloca en un vaso de precipitado donde se dispersa homogéneamente en una pequeña cantidad de agua destilada. Seguidamente, se coloca en un baño de ultrasonido a intensidad máxima (42 kHz) para evitar la aglomeración de partículas. El tiempo de ultrasonido es de 5, 10 min, en dos experimentos distintos. Pipeteando, se toma una cierta cantidad de muestra ya homogeneizada y se dispersa con un agitador del *Mastersizer* a una velocidad de 2500 rpm en una cubeta con 100 ml de agua destilada u otro dispersante considerado. Una vez estabilizado el sistema se procede a la lectura y grabación de los datos mediante el *software* del equipo. Los resultados que se registran dos veces consecutivas, utilizando como resultado final el promedio de ambas medidas.

Los parámetros de ajuste del *Mastersizer* son: a) Dispersante agua, con índice de refracción $\text{RI}=1,33$, dispersante Propan-2-ol, con $\text{IR}=1,39$; b) Índice de reflexión: 1,5; c) Índice de absorción: 0,01, d) Tiempos de ultrasonido 5, 10 minutos y e) Los modelos teóricos en los que se basa son los definidos por Fraunhofer y Mie como se ha explicado anteriormente. Las estadísticas de la distribución se calcula mediante el equipo a partir de los resultados obtenidos utilizando los diámetros derivados $d(m, n)$, un método acordado internacionalmente (British standard BS2955:1993) [3] para definir la media y otros momentos de tamaño de partícula:

$$d(m, n) = \left[\frac{\sum V_i (d_i)^{m-3}}{\sum V_i (d_i)^{n-3}} \right]^{\frac{1}{m-n}} \quad (2.1)$$

donde V_i es el volumen relativo de las partículas de clase i , cuyo diámetro medio es d_i . Se define $d(0,5)$, $d(0,1)$ y $d(0,9)$ como los valores estándar de los percentiles para su análisis:

- $d(0, 5)$ es el tamaño de partícula en μm por debajo del cual queda el 50% de la distribución y, por tanto, por encima también. Otras denominaciones para este parámetro son Percentil 50 o Mediana.
- $d(0,1)$ es el tamaño en μm por debajo del cual queda el 10% de la distribución. También se denomina Percentil 10, y
- $d(0,9)$ es el tamaño en μm por debajo del cual queda el 90% de la distribución. También se conoce como Percentil 90.

2.2.3. Fisisorción.

La adsorción física o también denominada fisisorción de gases se utiliza para el análisis de propiedades texturales de los materiales (superficie específica, volumen y tamaño de poros). Esta técnica se basa en la interacción que tiene lugar entre un gas (adsorbato) y el sólido que se quiere caracterizar (adsorbente). En la fisisorción, las moléculas del gas se adhieren a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals, siendo la energía de interacción entre el adsorbente y la molécula de adsorbato próxima a la de condensación de la fase gaseosa. Este hecho implica que la molécula fisisorbida mantiene su identidad. Se representa la cantidad adsorbida en función de la presión de equilibrio del gas (P) en contacto con el sólido, lo que se conoce como isoterma de adsorción. En la práctica se utiliza la presión relativa $\left(\frac{P}{P_0}\right)$, donde P_0 es la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de medida (77 K en el caso del nitrógeno, que es el adsorbato usado). Habitualmente, se obtienen las isotermas de los procesos de adsorción y desorción, produciéndose una característica histéresis cuando ambas no coinciden cuyo análisis aporta, junto con el de la isoterma de adsorción, valiosa información sobre la textura del adsorbente.

El método BET, acrónimo de Brunauer, Emmett y Teller, [4] es el más utilizado para la determinación de áreas superficiales específicas de los sólidos porosos. Esta teoría permite estimar el área de la superficie de la muestra a partir del volumen de la monocapa (véase Ecuación 2.2). Se llama monocapa al recubrimiento de la superficie del adsorbente por una capa de adsorbato de un átomo de espesor. Se alcanza para bajos valores de la presión relativa ($0,05 < P/P_0 < 0,35$). En este rango, la relación entre la presión relativa y el volumen de adsorbato adsorbido es lineal:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (2.2)$$

Donde: (V) es la cantidad de gas adsorbido a la presión (P), (V_m) es el volumen de la monocapa, (C) es una constante (P_0) la presión de saturación del gas. La determinación del volumen de gas

adsorbido de la monocapa se obtiene representando $\frac{P}{[V(P_0-P)]}$ frente a $\frac{P}{P_0}$, y mediante un ajuste lineal se obtienen los valores de la pendiente $\frac{(C-1)}{V_m C}$ y la ordenada en el origen $\frac{1}{V_m C}$. A partir de estos resultados se obtienen los valores de la constante C y el volumen de la monocapa (V_m). Una vez conocido el volumen de la monocapa, se calcula la superficie específica BET.

$$S_{BET} = \frac{N_A V_m A_m}{V_{mol}} \quad (2.3)$$

dónde N_A es el número de Avogadro, V_{mol} es el volumen molar del gas y A_m es el área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida (0.162 nm^2).

El equipo que se utiliza es el ASAP 2420 del Servicio de Caracterización Funcional del CITIUS. En cuanto a la determinación de superficie específica, las especificaciones del equipo fijan para una la medida fiable una cantidad de muestra con una superficie de, al menos, $5\text{-}10 \text{ m}^2$. El error aumenta según se disminuye la superficie total de la muestra. Para un 3% de error, la muestra debe tener 13 m^2 [5].

Previamente a la obtención de la isoterma, la muestra se desgasifica a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. La isoterma de adsorción-desorción se registra a la temperatura del nitrógeno líquido (77.35K). La correspondiente presión de saturación de nitrógeno marca el límite de la isoterma de adsorción y punto en el que debe iniciarse la desorción.

2.2.4. ICP-MS.

La técnica de espectrometría, atómica de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP-MS) se basa fundamentalmente en el acoplamiento entre la generación de iones mediante plasma acoplado inductivamente y un espectrómetro de masas que los separa y detecta.

Es una técnica muy potente, capaz de determinar de forma cuantitativa casi todos los elementos de la tabla periódica que tengan un potencial de ionización menor que el potencial de ionización del argón.

En las medidas por ICP-MS se dan tres etapas fundamentales a considerar. La primera es la introducción de la muestra líquida. Luego, los analitos se transportan al plasma de argón, donde son vaporizados e ionizados. Finalmente, los iones se separan en función de su relación masa/carga mediante un analizador de masa, y alcanzan el detector donde se recuentan.

El área bajo cada pico del espectro de masa que se obtiene corresponde a una relación masa/carga, que es proporcional a la concentración del elemento de la muestra analizada.

La alta eficiencia de ionización del plasma que se consigue y las buenas características del detector convierten esta técnica en una herramienta muy importante para el análisis de elementos e isótopos a niveles de las trazas a las ultra-traza (rangos ppm-ppt). Además, debido a su bajo umbral de detección, es un notable complemento a los métodos radiométricos para la detección de radionucléidos de periodo de semidesintegración muy largos.

El equipo que se utiliza para los ensayos es el ICP-MS/MS Agilent 8800, del Servicio de Radioisótopos del CITIUS. Este equipo está provisto de un sistema de reacción octopolar (ORS), diseñado para reducir al mínimo distintos tipos de interferencias espectrométricas. El análisis de concentraciones elementales en muestras líquidas se realiza con un nebulizador convencional (Saville X400) y acoplado a un sistema de introducción de muestras CETAC ASX 520. Una interfase específica permite el análisis de muestras en presencia de altas concentraciones de ácido fluorhídrico. Los análisis cuantitativos se realizan siguiendo la exigente regulación de la U.S.E.P.A. aplicando el método 200.8, con el fin de garantizar la calidad de los resultados.

Esta técnica se utiliza para el análisis de los elementos traza de todas las muestras, ya sean líquidas o sólidas.

En ambos casos se diluyen con HNO_3 bidestilado al 1%, antes de la digestión y a continuación se analizan en el ICP-MS/MS Agilent 8800.

Las muestras sólidas son sometidas a un programa de digestión, que consta de tres pasos: una rampa de 15 minutos para la temperatura ambiente a 200°C , un período de 15 minutos en el que la temperatura se mantiene constante a 200°C y un paso de enfriamiento hasta la temperatura ambiente. La muestra se transfiere luego a un matraz volumétrico de 25 ml y se llena a volumen con agua de tipo I [6]. El ácido fluorhídrico se obtuvo de Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich Química S.L., Madrid, España) y agua de tipo I de un sistema Milli-Q Integral-3 de Merck-Millipore (Merck España, Madrid, España).

2.2.5. ICP-OES.

En las espectrometrías de emisión atómica con plasma acoplado inductivo (ICP-OES), es similar a la espectroscopía ICP-MS. La diferencia radica en que el ICP-MS mide la relación masa/carga de los iones y el ICP-OES, la radiación emitida por los diferentes átomos mediante un detector óptico. Los átomos en su estado fundamental son excitados a estados energéticos superiores. Dichos átomos o iones excitados son inestables y tienden a volver a su estado fundamental, devolviendo la energía absorbida en forma de radiaciones electromagnéticas de longitudes de onda características. Las frecuencias de las radiaciones emitidas están relacionadas directamente con la configuración electrónica y con la energía que proporciona la fuente de excitación. Cada elemento, por tanto, produce un conjunto de radiaciones longitudes de onda fijas que constituyen

su espectro atómico característico. La intensidad de la radiación es proporcional a la concentración del elemento en la muestra, y se recalcula internamente mediante un sistema almacenado de curvas de calibración, obteniendo así la concentración para cada elemento.

Esta técnica se utiliza para el análisis de los diferentes elementos mayoritarios presentes en las muestras líquidas estudiadas en el presente trabajo. El equipo para estas medidas es marca HORIBA JOBIN YVON, modelo ULTIMA 2, situado en el Servicio de microanálisis en el Edificio Celestino Mutis (CITIUS). Las condiciones llevadas a cabo en los ensayos son estándar. La muestra, en disolución es aspirada mediante un nebulizador a través de un capilar, pasando a una cámara de nebulización, donde es convertida en un fino aerosol. Una corriente de argón transporta este aerosol a la antorcha del plasma, donde, sometido a una temperatura en torno a los 6000 K, es disociado en átomos libres e iones, que emiten luz de longitudes de onda características de los elementos presentes. La luz emitida es difractada mediante un monocromador, quedando separada en diferentes haces de una sola longitud de onda. Estos haces llegan secuencialmente a un tubo fotomultiplicador, encargado de convertir los fotones en una señal eléctrica, que es medida y registrada. Para aumentar la sensibilidad de algunos elementos en el análisis de muestras acuosas, se pueden acoplar dispositivos adicionales tales como: generador de hidruros y nebulizador ultrasónico.

2.2.6. Microscopía electrónica de barrido.

También denominada por su acrónimo inglés SEM, (*Scanning Electron Microscopy*). Es una técnica que permite la observación y caracterización superficial de materiales entregando información morfológica del material analizado.

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que se basa en el uso de electrones en lugar de luz para poder visualizar detalles que no son visibles por el ojo humano.

En el microscopio electrónico de barrido, el haz electrónico, atraviesa la columna y llega a la muestra. Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que barra la muestra punto a punto. La interacción de los electrones sobre la muestra puede ocasionar múltiples efectos (véase Figura 2.1), de los cuales dos son usados comúnmente para producir imágenes: el primero corresponde a la reflexión elástica de los electrones al interactuar con los núcleos atómicos de la muestra, cambiando sus trayectorias (electrones retrodispersados o *back-scattered electrons*, BSE); el segundo corresponde a un efecto de dispersión inelástico en el que los electrones incidentes llevan suficiente energía para expulsar los electrones dentro de los átomos (electrones secundarios).

Por lo general, los electrones secundarios son usados para analizar la topología de la muestra, mientras que los electrones retrodispersados proporcionan información sobre la composición de

la muestra estos son producidos con mayor probabilidad tras la interacción con átomos de número atómico superior.

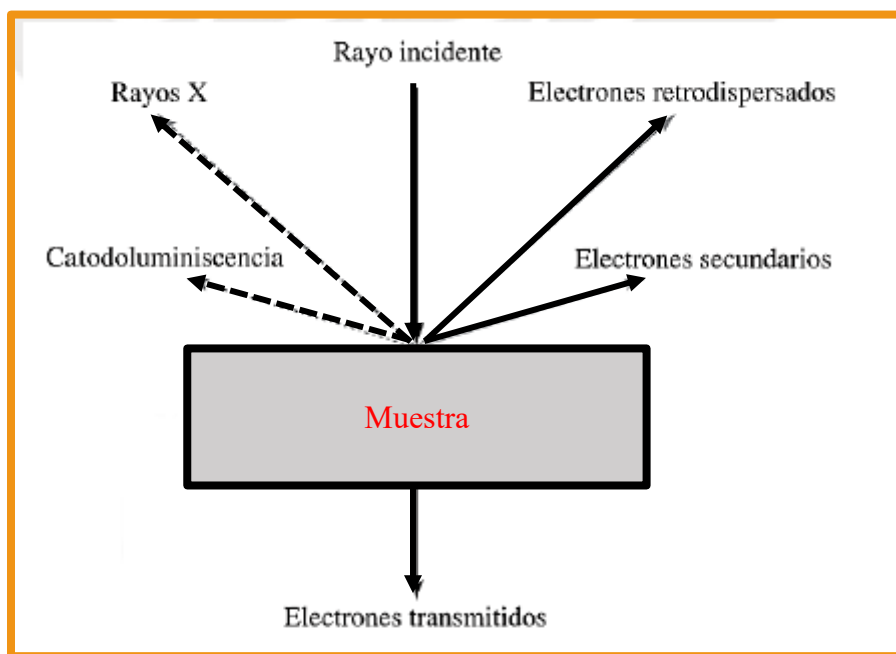


Figura 2.1. *Diferentes efectos que generan los electrones incidentes en una muestra.*

El microscopio se encuentra internamente equipado con unos detectores que recogen la energía y la transforman en las imágenes y datos, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (*Secondary Electron Image*), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (*Backscattered Electron Image*), y un detector de energía dispersiva EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*) permite colectar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas.

Por tanto, la utilización de esta técnica permite obtener imágenes de alta resolución para el estudio morfológico, microestructural y análisis químico de las muestras objeto de estudio. Para ello, se utilizan dos microscopios electrónicos de barrido, ambos del Servicio de microscopía del CITIUS. El microscopio HITACHI S5200 con cañón de emisión de campo (SEM-FEG), tiene una tensión de aceleración de 5 kV, con detectores para e^- secundarios y e^- retrodispersados. El microscopio FEI TENERO tiene una tensión de 2kV y posee un espectrómetro de dispersión de energía de Rayos X, EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*) para microanálisis. Cuenta además con detector de deriva de silicio SDD de alta resolución para elementos ligeros, para todo tipo de análisis puntual, matricial, área seleccionada y mapping, detector SE convencional (Everhart-Thomley) y detector BSE segmentado en cuatro anillos donde se permite la detección separada de electrones emitidos en diferentes ángulos. El *software* permite mostrar y guardar hasta 4 señales de los detectores simultáneamente.

Para todas las muestras, excepto para las probetas de morteros a diferentes edades 28 y 90 días de estudio (véase Sección 6.3) se sigue el procedimiento estándar, es decir, una vez secadas en una estufa a 40°C y molidas, se adhieren a una cinta de carbono de doble cara al disco, colocándose en el soporte de muestras del microscopio HITACHI S5200. Sin embargo, para las muestras de probetas de mortero se utiliza el microscopio FEI TENERO pues, por sus características, es más adecuado para analizar los cambios producidos en el interior por el proceso de carbonatación y modificaciones estructurales, además, de un estudio de la porosidad fue necesario aumentar la definición de la imagen para observar con precisión todos los detalles y para ello.

El proceso seguido para el estudio de la muestra de mortero es el siguiente: primeramente, se cortan las muestras de probeta de aproximadamente 1x1cm con una sierra, las zonas de las probetas que no ha sufrido ningún esfuerzo, posteriormente se elimina el polvillo con un aspirador. A continuación, se secan en una estufa a 40°C. Una vez secadas antes de colocarla en el microscopio se metalizan con una fina capa de oro, mediante *sputtering*. Este procedimiento consiste de una fuente de alimentación en corriente continua regulable de 1 a 3 kV, conectada por una parte a una tarjeta de oro y por otra parte al portamuestras dentro de una campana acoplada a una bomba de vacío. Se introduce en la campana un gas inerte, tal como el argón, cuyos átomos impactan en la tarjeta de oro de donde se desprenden átomos que son atraídos hacia la muestra recubriéndola en forma de película metálica cuyo espesor depende del tiempo de exposición. La muestra se vuelve conductora evitándose, de esta manera, que se cargue durante la irradiación lo que causaría la desviación del haz electrónico y, como consecuencia, la distorsión de la imagen. El espesor de la capa de oro, normalmente, está comprendido entre 10 y 25 nm. Una vez metalizada la muestra se coloca en el portamuestras del microscopio FEI TENERO para su análisis.

2.2.7. Técnicas basadas en rayos X.

Dentro de los métodos físicos utilizados para la caracterización de materiales de estudio, las técnicas basadas en la utilización de los rayos X constituyen un grupo especialmente importante, tanto en la variedad de la información que proporcionan como en la importancia de esta.

2.2.7.1. Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas de caracterización más importantes y comunes para el análisis de las fases cristalinas, tamaño y orientación de los cristales que componen una muestra.

El perfil de difracción depende de la estructura cristalina del material y de la longitud de onda de los fotones incidentes. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde 10^{-2} nm hasta 10 nm, sin embargo, la espectroscopía de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región entre, aproximadamente, 0,01 nm a 2,5 nm.

El patrón de difracción de rayos X de una muestra se obtiene, para una longitud de onda determinada λ , en función del ángulo de incidencia Θ . La relación entre estas magnitudes y la distancia entre los planos atómicos, con índices de Miller hkl, (d_{hkl}) viene dada por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta \quad (2.4)$$

con $\lambda/2d_{hkl} < 1$ y n un número entero que representa el orden de la difracción. Para todo tipo de red se conoce su listado de planos, ordenados por índices de Miller crecientes o, en forma equivalente, por distancias interplanares decrecientes y por densidades planares decrecientes.

Para cristales cúbicos de constante de red a: $d_{hkl} = a/(h^2 + l^2 + m^2)^{1/2}$ Para cristales no cúbicos siempre existe una ecuación conocida, aunque más compleja que la anterior, relacionando las distancias interplanares con los índices de Miller del planos, a través de los parámetros de la celda. También se conocen los listados de cada tipo de cristal.

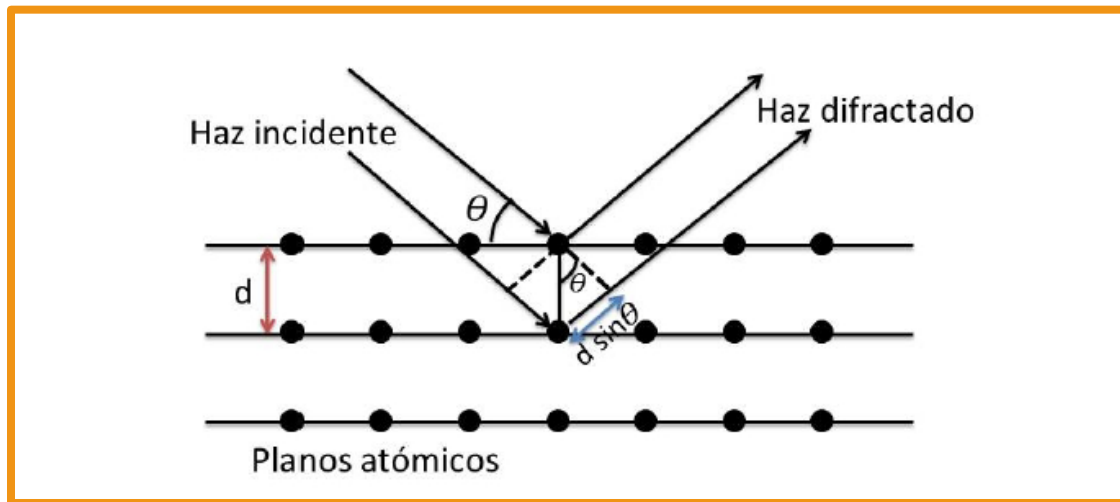


Figura 2.2. Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material.

Conociendo los parámetros experimentales θ y λ , se puede identificar la orientación de los planos que intervienen en la difracción en base a la distancia (d) entre ellos. El instrumento que se utiliza para realizar este estudio se denomina difractómetro de rayos X, un esquema se muestra en la (véase Figura 2.3).

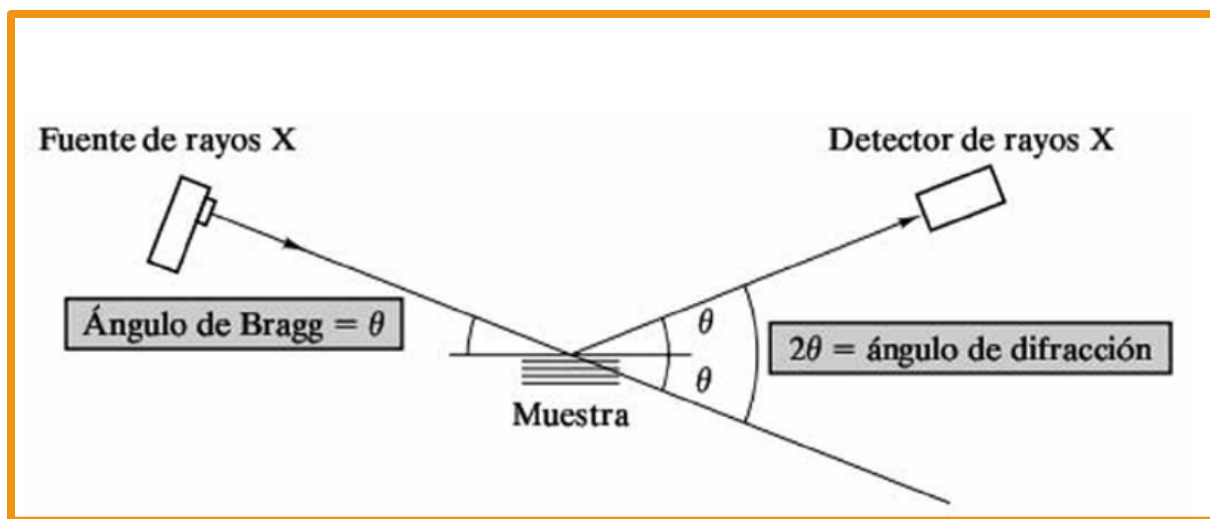


Figura 2.3. *Difratómetro de Rayos X.*

Los patrones resultantes de cada sólido cristalino son específicos, por lo que se usan para su identificación. Cada pico de difracción tiene una posición para fase cristalina. Además, si la red cristalina está libre de deformación y los cristales predominan de manera general en la muestra, se puede estimar el tamaño promedio de cristal empleando la fórmula de Scherrer:

$$\beta = \frac{k\lambda}{FWHM \cdot \cos\theta}$$

Donde:

β es el tamaño promedio de cristal

k es el factor de forma del cristal y su valor es de 1.0

λ es la longitud de onda de la radiación utilizada

θ es la posición del pico de difracción.

FWHM es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra

Esta técnica resulta ventajosa ya que solo se requiere una mínima cantidad de muestra, unos miligramos, para obtener la información deseada. Además, es una técnica no destructiva ya que permite recuperar la muestra estudiada.

En equipo que se utiliza en los ensayos es el difractómetro de polvo $\theta:\theta$ marca Bruker (modelo D8 Advance A25) de anticátodo de Cu del Servicio de Rayos X del CITIUS. El equipo dispone

de una configuración Bragg Brentano, que es la geometría empleada con mayor frecuencia, en la que la fuente de rayos X y el detector se colocan a iguales distancia y ángulo respecto de la superficie de la muestra. El ángulo 2θ se varía de forma continua.

En este sistema, si el tubo está fijo, la geometría se denomina θ - 2θ . Si el tubo se mueve y la muestra está fija la configuración se denomina θ - θ . En ambos casos las distancias fuente-muestra y muestra-detector son fijas e iguales entre sí.

El haz incidente se limita en tamaño por unas rendijas de divergencia de manera que sólo se irradia en una zona de la muestra. El equipo dispone tanto de rendijas de divergencia fijas a diferentes grados, como de un sistema de rendijas variables que permiten que el área irradiada sobre la muestra sea constante. El equipo está dotado con cámaras de tratamientos, que permiten realizar medidas de difracción de numerosos sistemas policristalinos bajo condiciones experimentales controladas. Las variables que pueden controlarse durante la obtención de las medidas son la temperatura, entre $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, la presión, desde 10^{-5} hasta 10 bares, y la composición química de la atmósfera, pudiéndose emplear un elevado número de componentes inertes o reactivos.

El equipo además consta de un goniómetro vertical θ - θ , con fuente de radiación X de cobre, el cual puede adoptar diferentes configuraciones mediante la instalación de los componentes fundamentales, los cuales son:

- Dispositivos para una configuración Bragg Bentano
- Conjunto de espejos Göbel para el haz incidente
- Detector de centelleo puntual
- Detector sensible a la posición VANTEC
- Cámara de tratamiento TTK 450 de Anton Paar
- Cámara de tratamiento XRK 900 de Anton Paar
- Sistema de vacío compuesto por una bomba Turbomolecular
- Sistema de alimentación de gases a las cámaras de tratamiento

El estudio de las fases cristalinas y de otros aspectos relacionados con la forma y tamaño de los cristales de las muestras se desarrolla con radiación Cu-K_{α} , $\lambda_{\alpha 1}$ 0.154 nm, a partir de 10.00° a 70.00° , $\Delta(2\theta) = 0.015^{\circ}$, y durante un tiempo de 80 s. La muestra normalmente es pulverizada y presionada sobre un porta de vidrio. El objetivo siempre es obtener una muestra con cristales orientados en todas las direcciones de forma aleatoria. y, por tanto, cuando un haz de rayos X atraviesa la muestra, se puede esperar que un número significativo de partículas estén orientadas

de tal manera que cumplan la condición de Bragg de la reflexión para todos los espacios interplanares posibles. Si la orientación no es aleatoria se produce el fenómeno conocido como orientación preferida. Este fenómeno altera considerablemente las intensidades medidas.

Para el análisis de los resultados se utiliza el software X'Pert HighScore y la identificación de las fases se realiza por comparación directa de los difractogramas obtenidos con las fichas estándar correspondientes, disponibles en la base de datos de la JCPDS-ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data*).

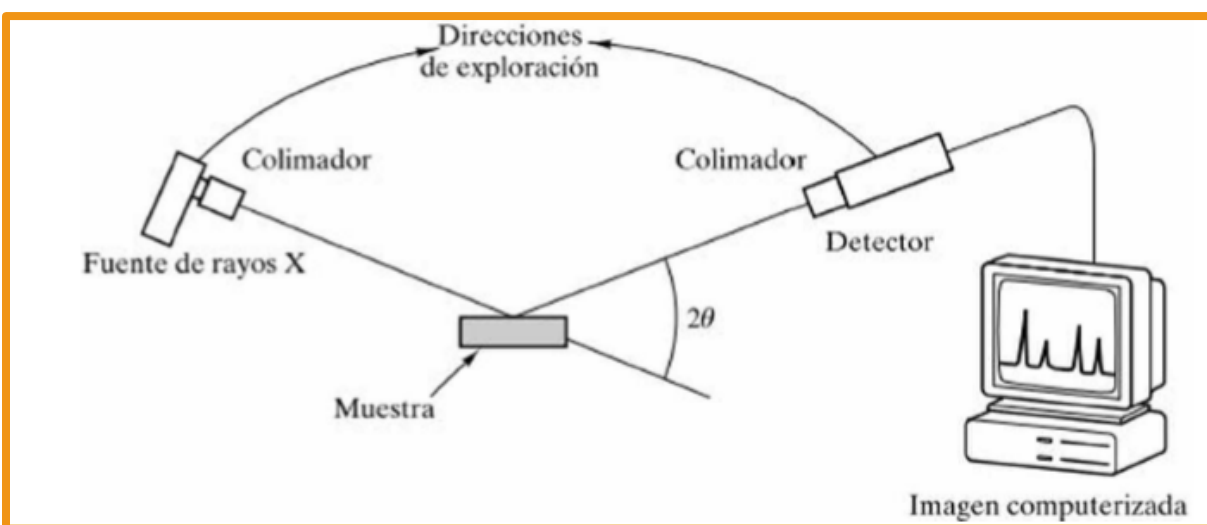


Figura 2.4. Componentes del difractor Bruker (modelo D8 Advance A25).

2.2.7.2. Fluorescencia de rayos X.

La técnica de fluorescencia de rayos X se basa en el estudio de las emisiones secundarias o fluorescentes generadas después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X. La radiación incidente excita los átomos con los que interacciona, que emiten, a su vez, radiación característica denominada fluorescencia de rayos X. Los fotones fluorescentes son característicos de cada elemento en cuestión y su intensidad determina la concentración del mismo.

Esta radiación, convenientemente colimada, incide sobre un cristal analizador (con espaciado interatómico d_{hkl}) que la difracta en un ángulo (Θ) para una longitud de onda (λ) de acuerdo con la ley de Bragg ($\sin \theta = n\lambda/2d_{hkl}$). Un detector, que puede moverse sobre un determinado rango de dicho ángulo, mide el valor de la intensidad de radiación en un ángulo determinado y, por tanto, para una longitud de onda específica, que es función lineal de la concentración del elemento en la muestra.

Esta técnica se utiliza para el análisis de elementos mayoritarios presentes.

El equipo utilizado para este análisis es el Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X marca Panalytical (modelo AXIOS) de tubo de Rh, del Servicio de Rayos X del CITIUS, que permite el análisis químico cualitativo y cuantitativo desde el O al U en un amplio rango de concentraciones, desde componentes mayoritarios a trazas.

En la técnica de fluorescencia se requiere muestras lo más homogéneas posible. Se realizan medidas de elementos mayoritarios (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 y SO_3 en %) por el método cuantitativo. Las muestras se preparan en forma de perlas y, posteriormente, se calcula la pérdida por calcinación. La cantidad de muestra recomendable por experimento es 2,5 g.

Para obtener la perla se mezclan homogéneamente 0,8 g de muestra con 7,2 g de metaborato de litio - tetraborato de litio, en proporción 34%-66%, que actúa como fundente. Posteriormente, la nueva mezcla se funde en el interior de crisoles de platino en una perladora que usa gas propano como combustible. La perla es el material vítreo que se obtiene tras el enfriamiento y solidificación de la mezcla. Para la obtención de la pérdida por calcinación se somete la muestra a 1000 °C durante 3 horas, pesándola antes y después del proceso para obtener el porcentaje de muestra calcinada.

2.2.8. Métodos radiométricos.

2.2.8.1. Espectrometría gamma.

Una de las técnicas utilizadas para la caracterización radiactiva de las muestras es la espectroscopía gamma.

Esta espectroscopía es una técnica nuclear que determina la energía de los rayos gamma emitidos por las muestras radiactivas. Su utilidad reside en el hecho de que es posible conocer la identidad y cantidad de los radionucléidos presentes en una muestra radiactiva a través de la medición de su espectro de energía. Los dispositivos utilizados para realizarla requieren de un detector que funcione en modo de pulsos y que sea sensible a la energía de la radiación incidente, además de

un analizador de altura de pulsos y electrónica asociada para registrar y amplificar las señales. Los detectores más comunes están basados en cristales centelladores o de estado sólido (como los de germanio ultrapuro). Aunque los detectores de estado sólido sobresalen por su extraordinaria resolución en energía de tan sólo algunos keV.

Entre todas las técnicas de recuento, la espectrometría gamma posee la ventaja de ser una técnica de análisis multielemental y generalmente no destructiva.

Sin embargo, la principal limitación de esta técnica se localiza en la complejidad del análisis correcto de los resultados obtenidos. Para alcanzar tal objetivo, es necesario utilizar distintos algoritmos matemáticos que procesen los espectros adquiridos, y calibrar de manera precisa el detector en energía y eficiencia. Hay que señalar que la actividad mínima detectable (AMD) de esta técnica es alta si se comparan con otras técnicas. Se consigue disminuir el fondo de los detectores, originado por la radiación externa, mediante blindajes pasivos, usualmente de plomo, y blindajes activos, que son detectores centelladores plásticos conectados en anticoincidencia con el detector de germanio para disminuir el fondo debido a la radiación cósmica.

El sistema de detección utilizado es el detector del tipo REGe (*Reverse-Electrode Germanium*) modelo GR6040, del Servicio de Radioisótopo del CITIUS. Es similar en geometría a otros detectores coaxiales de germanio, pero con una diferencia importante, los electrodos del REGe están dispuestos de forma opuesta a los de un detector coaxial convencional. El electrodo de tipo-p (boro implantado) se encuentra en el exterior y el contacto de tipo-n (litio difundido), en el interior. Esta disposición de los contactos clasifica el detector como de tipo n. El contacto tipo-p es extremadamente delgado lo que permite, junto con la ventana de carbón-epoxy, extender la respuesta en energía hasta 10 keV.

La respuesta característica del detector queda reflejada en el espectro energético de la fuente de emisión, también llamado espectro de altura de pulsos resultante de la medida realizada. Tanto el tamaño, forma y composición del detector como los detalles geométricos de las condiciones de medida, influirán en la función respuesta. Las diferentes contribuciones al espectro de altura de pulsos provienen de las interacciones de los fotones en el detector mediante efecto fotoeléctrico, dispersión Compton y producción de pares.

En la adquisición de espectros y su posterior análisis se utiliza el software de la marca Canberra GENIE 2000. Para poder simular la respuesta de los detectores de germanio mediante el método de Monte Carlo, se utiliza el software LABSOCS de Canberra, totalmente integrado dentro del software GENIE 2000. Dentro del software LABSOCS los parámetros internos del detector REGe están totalmente caracterizados.

Dependiendo del tipo y cantidad de muestra disponible, se debe elegir el recipiente que nos proporcione mayor eficiencia de recuento. Para las muestras líquidas, normalmente, se introducen en un recipiente, no sucediendo lo mismo en sedimentos o materiales de construcción

donde se suelen secar, pulverizar y homogeneizar antes de introducir la cantidad necesaria en el recipiente seleccionado.

En los experimentos se opta por un recipiente de caja Petri, el cual se sella al vacío (ver figura 2.5) para impedir el escape del gas radón que pertenece a las cadenas radiactivas del uranio y del torio, lo que permite que se alcance el equilibrio secular entre los miembros de dichas cadenas y permite, por ejemplo, determinar la actividad del ^{226}Ra a través del ^{214}Pb .



Figura 2.5. *Muestra en la geometría de recuento Petri sellada al vacío.*

Se analizan mediante radiación gamma tanto muestras líquidas como sólidas.

Para las muestras líquidas no se les realiza ningún tratamiento previo. Sin embargo, las muestras sólidas se secan previamente en una estufa a 40°C hasta llegar a un peso constante. Luego se pulverizan y homogeneizan. Una vez preparadas las muestras en la geometría de medida seleccionada, se sitúan dentro del blindaje del detector y se inician las medidas, durante el tiempo necesario hasta alcanzar el error requerido en las emisiones de los radioisótopos de interés, siendo dicho tiempo, normalmente, de un día. Se obtiene finalmente la concentración de actividad junto con la incertidumbre asociada a la medida.

2.2.8.2. Espectrometría alfa.

La espectrometría alfa se basa en la medida de las partículas alfa debidas a la desintegración de ciertos radionúclidos, fundamentalmente los de número atómico elevado, en la diferentes cadenas radioactivas. Las partículas alfa llegan a un detector, situado en una cámara sometida a vacío (inferior a 1 torr). Cuando las partículas alfa llegan al detector, se produce una señal electrónica que es captada por un analizador multicanal (MCA), que genera un espectro digital en el que se reparten las partículas detectadas en función de su energía. Este espectro es analizado y representado en un ordenador con el software adecuado.

La espectrometría alfa permite determinar de forma precisa los isótopos de uranio y torio de una muestra, incluso para muy bajos niveles de concentración (Bq/kg). No obstante, la radiación alfa tiene escasa capacidad de penetración, por lo que, incluso para muestras no muy espesas, podría producirse la autoabsorción total de la radiación en la propia muestra sin que se produzca la detección. Este problema se soluciona para las muestras sólidas, digiriéndolas y realizando una separación cromatográfica. De esta forma, se aíslan los radionúclidos de interés y se evitan interferencias no deseadas. Pudiendo distinguir fácilmente los distintos isótopos del elemento medido. Así, se introducen en las cámaras de detección planchetas de acero en las que bien ya se separan el torio o el uranio.

2.2.8.3. Método de extracción del torio y del uranio.

Hay que señalar, que, para los ensayos de espectroscopía alfa, es necesario realizar un tratamiento previo a las muestras para su análisis. El tratamiento consiste en el aislamiento de los radionúclidos de interés y a su deposición en láminas finas por electroposición para uranio y torio.

En el análisis radioquímico para separar los radionúclidos, es necesario someter las muestras a diversos tratamientos para aislar los isótopos de interés, tratamientos que, en general, implican pérdidas. Por este motivo, antes de iniciar cualquier proceso en el que se puedan producir estas pérdidas, debe añadirse a la muestra una cantidad conocida de un determinado radionúclido que tenga las mismas propiedades físico-químicas que aquellos a determinar y que, en principio, no esté presente en la muestra original, denominándosele trazador. De la relación entre la cantidad de trazador existente en la fuente radiactiva tras el análisis y de la cantidad inicialmente añadida, se determina el rendimiento global de todas las manipulaciones a las que se somete la muestra. Para la medida del uranio natural se recomienda emplear como trazador es el ^{232}U . Para la determinación de los emisores alfa del torio podría emplearse como trazador el ^{229}Th .

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA DE ESTUDIO.

Las medidas correspondientes a la espectroscopía alfa para el estudio de las diferentes muestras se han llevado a cabo con un equipo modelo Canberra Alpha Analyst, del Departamento de Física Atómica Nuclear y Molecular de la Facultad de Físicas (Universidad de Sevilla). El equipo está dotado con 8 cámaras independientes para detectores de silicio tipo PIPS de 450 mm², con muy bajo fondo y alta eficiencia. Además, posee una magnífica respuesta espectrométrica y proporciona espectros con una alta resolución. Este equipo, fundamentalmente, se usa para el análisis de isótopos de uranio (²³⁴U, ²³⁵U, ²³⁸U,...), torio (²³²Th, ²³⁰Th, ²²⁸Th,...) y polonio (²¹⁰Po). Para el proceso de extracción de los radionúclidos uranio y torio, tanto de las muestras sólidas como de las líquidas, se aislaron secuencialmente mediante un procedimiento radioquímico validado, que está basado en resinas cromatográficas de extracción (resinas UTEVA, Triskem Int.) (véase Figura 2.6) y posteriormente son preparadas para su medida mediante electrodeposición.



Figura 2.6. Imagen de una columna de (resinas UTEVA, Triskem Int).

2.3. ENSAYOS DE CARBONATACIÓN DE LOS MORTEROS.

Los ensayos de carbonatación se hacen para dos escalas de tiempo. Una carbonatación espontánea en el ambiente del laboratorio, denominada natural. Al ser muy lenta la carbonatación natural, para obtener resultados experimentales en un plazo razonable y poder predecir el comportamiento bajo ciertas condiciones específicas, se realizan ensayos de carbonatación acelerada, en una cámara con alta concentración de CO_2 , en condiciones de temperatura y humedad controladas.

Se preparan dos grupos de probetas, denominados Grupo I y Grupo II, y dentro de cada grupo, se etiquetan como Grupo In y Grupo IIn si los ensayos son naturales. Si son acelerados, se etiquetan Grupo Ia, y Grupo IIa. Las probetas que pertenecen al Grupo I son aquellas que contienen cierta cantidad de Na_2SO_4 , y que provienen del propio proceso de obtención de la cal. En las del Grupo II, hay BaSO_4 en lugar de Na_2SO_4 , sustituido por el procedimiento descrito en la sección 6.2.

2.3.1. Ensayos de carbonatación natural.

La elaboración de las probetas se realiza según el proceso de elaboración descrito en la sección 6.3. Las probetas, una vez desmoldadas, se colocan sobre una superficie plana (véase Figura 2.7) y se dejan expuestas a la atmósfera hasta su posterior estudio, tras 28 y 90 días de curado.



Figura 2.7. *Imagen de un grupo de probetas expuestas a la atmósfera para su posterior estudio.*

2.3.2. Ensayos de carbonatación acelerada.

El método acelerado consiste, básicamente, en elevar la concentración de CO₂ a valores muy superiores a la existente en la atmósfera.

La concentración actual de CO₂ en el aire oscila alrededor de 400 ppm, o 0,04% (volumen), muy pequeña para observar los frentes de carbonatación en cortos periodos de tiempo. Para superar este inconveniente, las probetas se colocan en un recinto cerrado con control de la humedad relativa (H_r) y de la temperatura (Θ), denominado cámara climática, en donde se controla la concentración de CO₂.

Como cámara climática se utiliza un incubador de CO₂, marca NEW BRUNSAICK Galaxy 170 del Servicio de Biología (laboratorios de bioseguridad P2) del CITIUS.

Los incubadores de CO₂ (véase Figura 2.8) son aparatos que cuentan con un interior completamente aislado. Además de una puerta normal, la mayoría de las incubadoras de CO₂ disponen de una puerta de cristal para el seguimiento visual de las pruebas. La puerta de cristal ofrece protección adicional contra la contaminación. El interior es de acero inoxidable con el menor número posible de bordes rectos, para evitar rincones en los que se pueda acumular contaminación. Para el control de la atmósfera se usa una bandeja de humidificación y un panel o bloque de control que permite la selección de las distintas funciones, entre las que se encuentran los ajustes de temperatura, concentración de CO₂ [7].

Las condiciones experimentales para el estudio en el interior de la cámara son $H_r = 50-60 \%$, $\Theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ y la concentración de CO₂, es de 100.000 ppm (10 % en volumen), a lo largo de todos los procesos.

Después de 28 días de curado varias probetas se colocan en la cámara climática. Antes de la inyección del CO₂ en la cámara, se aguarda a que las probetas alcancen el equilibrio higrométrico. Para ello, se realizan varias pesadas hasta obtener una variación de peso entre dos medidas consecutivas de, aproximadamente, 0,1 g. Una vez alcanzado, se inyecta en la cámara la mezcla de aire/CO₂. Las muestras permanecen 21 días en la cámara. Finalizado el periodo de carbonatación, las probetas se retiran y se dejan una semana al aire libre para que alcancen el equilibrio con las condiciones ambientales de laboratorio.



Figura 2.8. *Imagen de la Incubadora de CO₂ utilizada en los experimentos.*

2.2.3. Pruebas con fenolftaleína.

La fenolftaleína ($C_{20}H_{14}O_4$) se usa como indicador de pH disuelta al 1% en alcohol etílico. Cuando se pulveriza sobre la muestra de probeta, ésta cambia de color y se documenta gráficamente la reacción que se produce. Esta técnica se utiliza para determinar la evolución de la carbonatación de las probetas. Es una técnica cualitativa bastante rápida, ya que permite saber, de forma cierta e inmediata, si la muestra contiene solo portlandita, en cuyo caso la muestra adquiere un color rojo púrpura intenso ($pH > 9.5$); fases cristalinas de portlandita más calcita, en

las que la muestra adquiere una tonalidad rosa suave ($8 < \text{pH} < 9.5$); o solo calcita, donde se observa una zona incolora ($\text{pH} < 8$). La profundidad que alcanza la zona de pH inferior a 8 (zona incolora) permite estimar la profundidad de carbonatación. El ensayo de coloración por fenolftaleína se realiza sobre las probetas fracturadas por flexión. Nada más romper la probeta, se limpia el plano fracturado con un pincel para retirar el polvillo superficial de las caras recién fracturadas e inmediatamente se aplican unas gotas de la disolución de fenolftaleína. En pocos minutos, se produce la coloración de las diferentes zonas, y mediante un calibre se mide profundidad de carbonatación.

2.4. ENSAYOS FÍSICO-MECÁNICOS.

2.4.1. Medidas de propagación de pulsos ultrasónicos.

El método de ultrasonido es una técnica no destructiva y permite conocer el grado de compacidad o disgregación de la materia y así poder extraer conclusiones acerca de posibles discontinuidades en el interior de las probetas.

La técnica se fundamenta en la medida de la velocidad de propagación de ondas ultrasónicas longitudinales a través de un medio material. Este fenómeno puede volverse bastante complejo cuando el medio de propagación es heterogéneo, ya que diferentes fases que componen al material tienen diferentes constantes elásticas de las que depende la velocidad del sonido. Por lo tanto, la heterogeneidad representa una limitación en el conocimiento real de la forma del frente de onda, así como también en el camino seguido por la onda.

2.4.1.1. La velocidad de pulsos longitudinales en sólidos elásticos.

La velocidad de propagación de una onda longitudinal en un medio material de módulo de Young E y densidad ρ es

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (2.5)$$

denominada velocidad de fase. Si el medio es homogéneo, la velocidad es constante a lo largo de una dirección y si es isótropo, depende de la dirección de propagación. Así, la medida de la velocidad en cada dirección del espacio informa de su anisotropía.

2.4.1.2. Cálculo de la anisotropía.

La anisotropía del material se determina a partir de la velocidad de propagación de ultrasonido V (V_x , V_y , V_z) en cada una de las tres direcciones en el espacio, de acuerdo con las fórmulas de Gydader y Denis (1986) [8,9] así,

$$\Delta M = \frac{\frac{V_x + V_y}{2} - V_z}{\frac{V_x + V_y}{2}} \cdot 100 = \left(1 - 2 \cdot \frac{V_z}{V_y + V_x} \right) \cdot 100 \quad (2.7)$$

$$\Delta m = \frac{V_y - V_x}{\frac{V_x + V_y}{2}} \cdot 100 = \left(2 \cdot \frac{V_y - V_x}{V_y + V_x} \right) \cdot 100 \quad (2.8)$$

Donde V_x es la componente de la velocidad paralela al plano de compactación, V_y es la componente según la dirección paralela a la de compactación, y V_z es la componente perpendicular a las anteriores, (véase Figura 2.9).

Se define ΔM como la anisotropía total (en %) (véase ecuación 2.7), que da idea de la diferencia relativa entre la velocidad de propagación del sonido a lo largo de la dirección perpendicular y paralela al plano de compactación, definiéndose esta última mediante la media aritmética de V_x y V_y . Mediante el cálculo de esta anisotropía obtenemos las diferencias estructurales, de porosidad y composición mineral en el material en las tres direcciones del espacio. Por otro lado, se define Δm como la anisotropía relativa (en %) (véase ecuación 2.8), que da idea de la diferencia relativa entre las velocidades en direcciones independientes y paralelas al plano de compactación. Mediante el cálculo de esta anisotropía se puede medir, por tanto, las variaciones en el material a lo largo del plano de compactación de las probetas de mortero.

Así, en este trabajo se mide, en esas tres direcciones (véase Figura 2.9), la velocidad de propagación de las ondas ultrasonoras y se calculan ΔM y Δm . Las medidas se realizan en probetas del Grupo In y Grupo IIn tras varios días curado (20, 28, 32, 90 días). De un total de 15 medidas en cada dirección, se obtienen y representan los valores medios (véase Sección 6.4.3.1).

Para estos ensayos se utiliza el equipo de ultrasonidos UltraTest GmbH Bp-5, de los laboratorios de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Edificación de la US. Este equipo es de alta portabilidad por sus reducidas dimensiones. El equipo cuenta con transductores cilíndricos de 50KHz. Cada transductor puede actuar como receptor o transmisor. Una pantalla muestra el tiempo, t , de propagación de las ondas ultrasónicas en el material entre los transductores, en μs . Esta medida se puede expresar como velocidad, según $V = \frac{d}{t}$ siendo d la distancia entre el emisor y el receptor, que coincide con la dimensión longitudinal de la probeta.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA DE ESTUDIO.

Se utiliza el método de transmisión directa, ya que proporciona la máxima sensibilidad y provee una longitud bien definida.

Es esencial un óptimo contacto entre los palpadores y la probeta, asegurándose que no hay ningún elemento ajeno en contacto con la pieza a ensayar. La presión ejercida sobre las probetas debe ser constante para la reproducibilidad de los resultados.

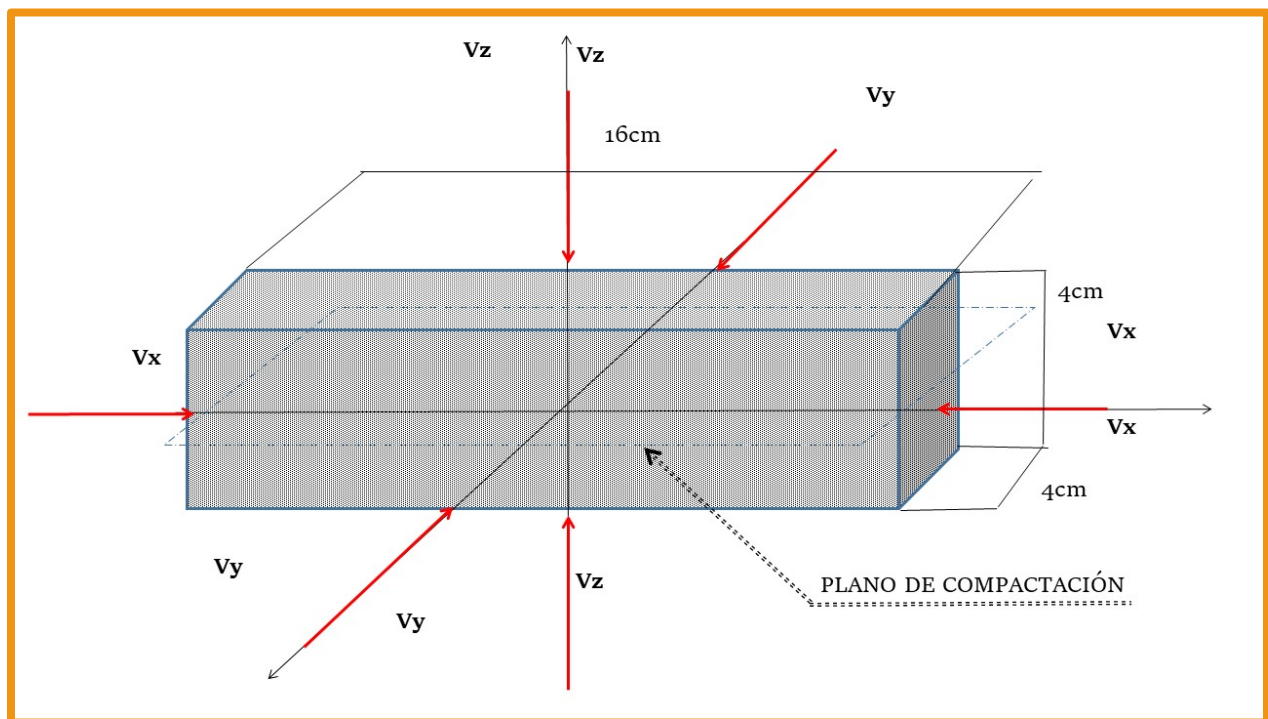


Figura 2.9. Esquema donde se representan las medidas de las velocidades de propagación de ultrasonidos (V) en las tres direcciones del espacio (V_x , V_y , V_z).

2.4.2. Retracción de volumen.

Se conoce como retracción [10] el proceso de reducción de volumen que sufren pastas, morteros y hormigones antes, durante y después del fraguado, cuando son expuestos al aire. Este fenómeno tiene dos orígenes bien diferenciados, que dan lugar a dos tipos de retracción:

- **Retracción térmica.** La hidratación de los compuestos anhidros del cemento es una reacción exotérmica que eleva la temperatura de los morteros. El calor desprendido por el cemento pasa finalmente al medio, con el consiguiente descenso de la temperatura del mortero. El enfriamiento del mortero, por tanto, es el origen de la retracción térmica.
- **Retracción hidráulica o de secado.** Es la contracción experimentada por el mortero debida a la pérdida de agua de amasado por evaporación. Parte de esta agua se encuentra en los poros, y su evaporación origina una presión negativa, que es la causante de esta retracción.

Las probetas de morteros de cal son materiales de construcción compuestos de arena, cal y agua. La cal (hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) es un producto hidratado que no desprende calor cuando se mezcla con agua (véase sección 6.2). Sí desprende calor cuando se produce la carbonatación (reacción con el anhídrido carbónico atmosférico, CO_2), pero debido a la lentitud de esta reacción, se puede afirmar que la retracción térmica no tiene lugar en los morteros de cal. En cambio, la retracción hidráulica o de secado, causada por la evaporación del agua de amasado, sí se produce en cuanto el mortero es expuesto a las condiciones ambientales.

Las medidas de longitud de las probetas se realizan simultáneamente con los ensayos de las medidas de propagación de los ultrasonidos. Mediante un pie de rey se calcula la disminución de volumen que tiene lugar. Así se obtienen valores comparativos entre los distintos tipos de morteros, en los intervalos de tiempo indicados.

2.4.3. Ensayos mecánicos.

2.4.3.1. Resistencia a flexión y a compresión.

La propiedad más importante de un mortero es su resistencia a la deformación, tanto a flexión como a compresión, ya que, durante su vida útil, el mortero estará sometido constantemente a este tipo de esfuerzos.

Los ensayos mecánicos se realizan para ambos grupos de probetas. Se calculan los valores de resistencia a flexión y a compresión a edades de 28 y 90 días en probetas de mortero

normalizadas 40x40x160 mm³ según la norma UNE-EN 1015-11 (métodos de ensayo de los morteros para albañilería), para las pruebas a compresión se utilizaron probetas 40x40x40 mm³.

En primer lugar, se determina la resistencia a flexión mediante el ensayo conocido como ensayo de tres puntos. En él la carga se aplica a una velocidad uniforme comprendida entre 10N/s y 50 N/s, de tal modo que la rotura se produzca tras 30 s y 90 s.

Posteriormente, ambas porciones de los prismas rotos a flexión, siempre que no tengan ningún tipo de daño (fisuras o desconchados), se ensayan a compresión sobre una superficie de 40x40 mm², aplicando la carga continuamente a una velocidad constante a ambas porciones hasta su rotura. Los valores finales se determinan tras un análisis estadístico realizado a una serie de 2 moldes (3 probetas por molde) pertenecientes a mismo amasado para ambos grupos de probetas. Estos valores son la media aritmética de los resultados de todos los ensayos realizados en cada caso.

La prensa utilizada es multiensayo de 300 kN, del fabricante Codein SL, modelo MCO-30. Dicha máquina, que proporciona la carga de rotura y deformación a la que se someten las probetas, está conectada a un ordenador que, mediante un software, la controla. A través de este programa informático se puede obtener los datos que serán analizados.

Las condiciones del ensayo a flexión son las siguientes: se aplica una carga máxima de 10 kN a una velocidad estimada de 0.5 MPa/s de manera que la rotura se produzca entre 30 s y 90 s, cumpliendo así con las especificaciones indicada en la norma antes mencionada. La prensa está provista de dos cilindros de acero horizontales de 10 mm de diámetro, separados 10 cm entre sí, sobre los que se apoya la probeta, y un tercer cilindro de carga, igual a los anteriores, que aplicará la presión estimada sobre la probeta. Para evitar esfuerzos de torsión, uno de los rodillos de apoyo y el de carga pueden oscilar ligeramente para crear una distribución uniforme de las tensiones sobre la pieza.

Una vez rotas las probetas, (véase Figura 2.10) y registrados los datos indicados por el ordenador, ambas mitades se ensayan inmediatamente a compresión. La resistencia a flexión final, en N/mm², se calcula mediante la siguiente expresión:

$$f=1,5 \cdot (F_f \cdot l / b \cdot d^2) \quad (2.9)$$

donde b es el ancho de la probeta y d es su grosor, F_f es la carga aplicada a la probeta y l es la distancia entre los ejes de los rodillos de apoyo.



Figura 2.10. *Imagen de rotura de una probeta a flexión.*

En los ensayos a compresión, a diferencia de los de a flexión, la carga se aplica de manera uniforme sobre la probeta. Un cabezal de área $40 \times 40 \text{ mm}^2$ aplica la carga sobre una zona de la probeta con las mismas dimensiones $40 \times 40 \text{ mm}^2$ (véase Figura 2.11). La máquina dispone de dos platos, uno de soporte y otro de carga, ambos de acero con una dureza Vickers mínima de 600 HV, medida según la norma EN ISO 6507-1. Uno de estos platos debe ser basculante para que se adapte a las irregularidades de la probeta, mientras que el segundo debe ser un bloque plano y no basculante.

La norma establece que las probetas deben ensayarse en dirección perpendicular a la cara de apoyo y estas deben estar adecuadamente curadas.

Una vez realizado el ensayo y obtenidos los datos necesarios de carga y deformación, se procede a calcular la resistencia a compresión mediante la siguiente expresión:

$$f = F_c / S \quad (2.10)$$

donde S es la superficie de los platos de carga en (mm^2) y F_c la carga máxima rotura obtenida en (N).

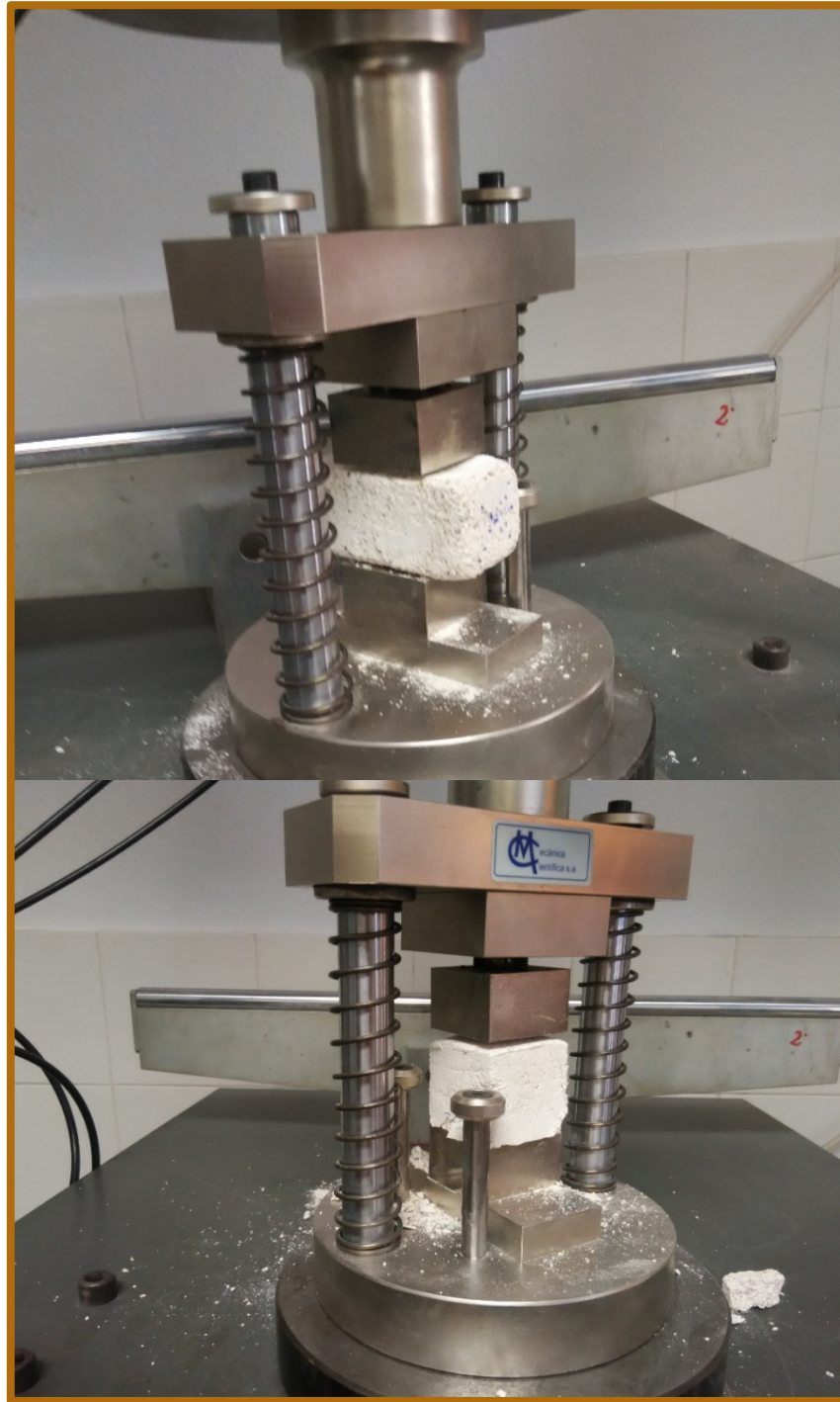


Figura 2.11. *Imagen de rotura de probetas a compresión.*

2.4.4. Caracterización del sistema poroso.

A continuación se describen los estudios realizados para la caracterización del sistema poroso.

2.4.4.1. Propiedades físicas: Densidad y porosidad.

Densidad:

La densidad (ρ) se define como la masa (M) por unidad de volumen (V), y se expresa en g/cm^3 :

$$\rho = \frac{M}{V} \quad (2.11)$$

En el caso de materiales porosos, hay que distinguir entre densidad aparente y real.

La densidad aparente (ρ_A) es el cociente entre la masa (M) y el volumen aparente de la probeta (V_{ap}), entendiendo como tal el delimitado por la superficie exterior de la muestra. Es decir, incluyen los poros o espacios vacíos de la muestra.

$$\rho_A = \frac{M}{V_{ap}} \quad (2.12)$$

La densidad real (ρ_r) es el cociente entre la masa y el volumen real de la muestra (V_r), en el que se excluyen el volumen de los poros o espacios vacíos, V_p . Es decir, $V_r = V_{ap} - V_p$

$$\rho_r = \frac{M}{V_r} \quad (2.13)$$

Porosidad:

Como porosidad relativa se conoce la relación entre el volumen de poros con respecto al volumen total de la muestra, expresada en %. Se diferencia, entre poros interconectados con el exterior (porosidad abierta o accesible, P_a) o poros aislados dentro del material (porosidad cerrada, P_c). La suma de ambas porosidades es la porosidad total (P_t) de la muestra.

$$P_a = \frac{V_a}{V_t} \quad (2.14)$$

$$P_c = \frac{V_c}{V_t} \quad (2.15)$$

V_a = volumen de poros abiertos.

V_c = volumen de poros cerrados.

V_r = volumen real.

V_t = volumen total. ($V_t = V_r + V_a + V_c = V_r + V_p$)

Por tanto:

$$P_t = \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_r}\right) \cdot 100 \quad (2.16)$$

2.4.4.2. Picnometría de helio.

La picnometría de helio es un ensayo que permite determinar el volumen real de la muestra. Este método se basa en la técnica de desplazamiento de gas y en la Ley de Boyle. Se utiliza helio por ser un gas inerte que puede penetrar en poros muy finos (hasta 2 Å) por lo que permite una medida muy precisa del volumen real. El picnómetro funciona mediante la detección del cambio de presión resultante de desplazamiento de gas por un objeto sólido. La expansión de una cantidad de gas a presión conocida en una cámara de vacío y la medición de la presión establece una línea de base. A continuación, una muestra se coloca en la cámara y la cámara se vuelve a cerrar. La misma cantidad de gas a la misma presión se expande de nuevo en la cámara de muestra, y se mide la presión. La diferencia en las dos presiones combinadas con el volumen conocido de la cámara de muestra vacío permite que el volumen de la muestra que se determinará por medio de la ley de los gases.

El modelo es el Pentapycnometer 5200e del Servicio de Caracterización Funcional del CITIUS.

2.4.4.3. Porosimetría de intrusión de mercurio (Hg).

La porosimetría de mercurio es una técnica experimental, destructiva pero sencilla y rápida. Se obtiene la distribución de poros y el volumen total de poros (o porosidad) de un material en función la presión aplicada para el acceso del Hg a los poros.

El mercurio, al ser un metal líquido que no moja, no penetra de forma espontánea en los conductos capilares del material, sino que necesita la aplicación de una presión que es

inversamente proporcional al diámetro (D) de los conductos o poros intruidos, según la ecuación de Washburn [11]:

$$D = \frac{4\gamma \cos \theta}{P} \quad (2.17)$$

Donde (P) es la presión aplicada, (D) es el diámetro de poro, (θ) es el ángulo de contacto entre el sólido y el mercurio y (γ) es la tensión superficial del Hg. Ésta varía con la pureza del mismo, pero está normalmente aceptado el valor de 485 dy/cm. El ángulo de contacto también puede variar con la composición del sólido, pero se acepta un valor de 150° , a menos que exista información específica que señale otro valor.

Por tanto, el ensayo porosimétrico consiste en inyectar mercurio a presión controlada y registrar el volumen de mercurio intruído. Para cada intervalo de presión considerado, el volumen de mercurio intruído indica el volumen de poros de la muestra. Debe tenerse en cuenta que solo se consideran poros abiertos.

Estos ensayos se hacen en el porosímetro de mercurio (Pore Master 60 GT) que se encuentra en el Servicio de Caracterización Funcional del CITIUS.

Este aparato consta de un dispositivo de baja presión (0,2-50 psi) y otro de alta presión (20-33000 psi), que comparten un rango de presiones común que permite su normalización en una sola distribución de poros.

En este estudio, el rango de tamaño de poros abarca desde $900 \mu\text{m}$ de diámetro hasta menos de $0,0035 \mu\text{m}$. Para medir tamaños de poro superiores a $7 \mu\text{m}$, se utiliza el dispositivo de baja presión y para tamaños menores se usa el de alta presión, aunque la presión utilizada depende de la naturaleza de la muestra. El registro de datos se hace usando el *software* de control Poremaster.

En general las muestras no necesitan un tratamiento específico, únicamente se cortan a los tamaños adecuados para que entren en los portamuestras del equipo, y antes de ser analizadas, se secan en una estufa a 40°C para eliminar cualquier resto de humedad de la muestra sin destruir su estructura.

Además, se obtiene también la densidad aparente, como:

$$\rho_A = \frac{m}{V_{poros} + V_{huecos} + V_{real}} = \frac{m}{V_{intruido} + V_{real}} \quad (2.18)$$

m = masa de la muestra.

$V_{intruido}$ es el volumen total de mercurio intruido a la máxima presión del ensayo.

V_{real} es el volumen real.

2.5. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Mastersizer 2000, manual
- [2] J.R. Rosell Amigó, *Aportaciones al conocimiento del comportamiento deformacional de pastas de cal. Tamaño y formas de las partículas y su viscosidad*, Tesis Doctoral (2013), UPC.
- [3] British standard BS2955:1993.
- [4] S. Bruanuer, P.H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309-316.
- [5] ASAP 2420 Accelerated Surface Area and Porosimetry System
- [6] <https://es.elgalabwater.com/applications-es/water-quality-es>
- [7] New Brunswick Galaxy 170 R/S C. Incubator Manual de instrucciones del usuario.
- [8] J. Gydader, A. Denis, *Propagation des ondes dans les roches anisotropes sous contrainte evaluation de la qualitedes schistes ardoisiers Bull*, Eng. Geol. 33 (1986) 49–55
- [9] *Determination of anisotropy to enhance the durability of natural stone*.
https://www.researchgate.net/publication/231131112_Determination_of_anisotropy_to_enhance_the_durability_of_natural_stone#pdf.
- [10] J. A. Alejandre, J. Barrios, A. Barrios A. Arellano, *La retracción en los morteros de cal*, 47 (1997) 17-28
- [11] E.W. Washburn, *Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material*. Proc. Nat. Acad. Sci. 7 (1921) 115-116

Capítulo 3 . CARACTERIZACIÓN FÍSICO- QUÍMICA DE LOS MATERIALES EMPLEADOS.

3.1. INTRODUCCIÓN.

En el siguiente capítulo se explica la procedencia de diferentes materiales que se emplean a lo largo de la presente tesis (fosfoyeso, residuo líquido de la industria del aluminio, residuo de aceituna, sosa grado reactivo y sosa comercial). Además, se realiza un estudio de caracterización de dichos materiales, como herramienta que proporcione importante información para el diseño técnico de los procedimientos a seguir. Por otra parte, la identificación de los elementos contenidos en estos materiales permite la evaluación y optimización de la operación de los procesos químicos y su mejora. Facilita la elección de los caminos a seguir en cada proceso.

3.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS MATERIALES.

3.2.1. Fosfoyeso.

Las muestras empleadas son de distinta procedencia. Por un lado, se recogieron de Fertiberia (Huelva, España), aproximadamente 50 kg de fosfoyeso, (véase Figura 3.1) de la balsa donde están depositados, aunque en ningún momento se nos indica la procedencia exacta del residuo, (ni localización ni profundidad).

Para su caracterización, el residuo se homogeneiza mediante un cuarteador (véase Figura 3.1). A continuación, se toman muestras cuyo grado de humedad se analiza, arrojando un valor del 21%. Para los diferentes ensayos, el fosfoyeso se seca en una estufa a 40 °C durante, aproximadamente, 48 horas de forma que se preserve el agua estructural del yeso. Una vez seco, es molido a mano en un mortero y utilizado en los experimentos sin ningún otro tratamiento previo. Las muestras de fosfoyeso son etiquetadas FY.

También se utilizan muestras de fosfoyeso procedentes de los Laboratorios de la Universidad de Huelva, aproximadamente 1kg, que ya habían recibido un tratamiento previo de secado y homogeneización.



Figura 3.1. *Fotografía del residuo de fosfoyeso procedente de Fertiberia (Huelva, España).*

Entre ambas muestras de fosfoyeso se detectan ciertas diferencias en su composición mineralógica. Por un lado, las reflexiones del patrón de DRX del fosfoyeso recibido de los laboratorios de Radiología revelan sólo la presencia de sulfatos cálcicos hemihidratados ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) y anhidros (CaSO_4) es decir, basanita y anhidrita (véase Figura 3.2), probablemente, debido a la molienda y secado a 80°C al que fue sometido, conduce a la formación de las fases deshidratadas [1,2]. Este hecho también se ve respaldado por la presencia exclusiva de yeso en el patrón DRX de muestras secadas a 40°C [3].

Este tipo de fosfoyeso se utiliza en los tratamientos con sosa comercial y el residuo procedente de la industria de la aceituna.

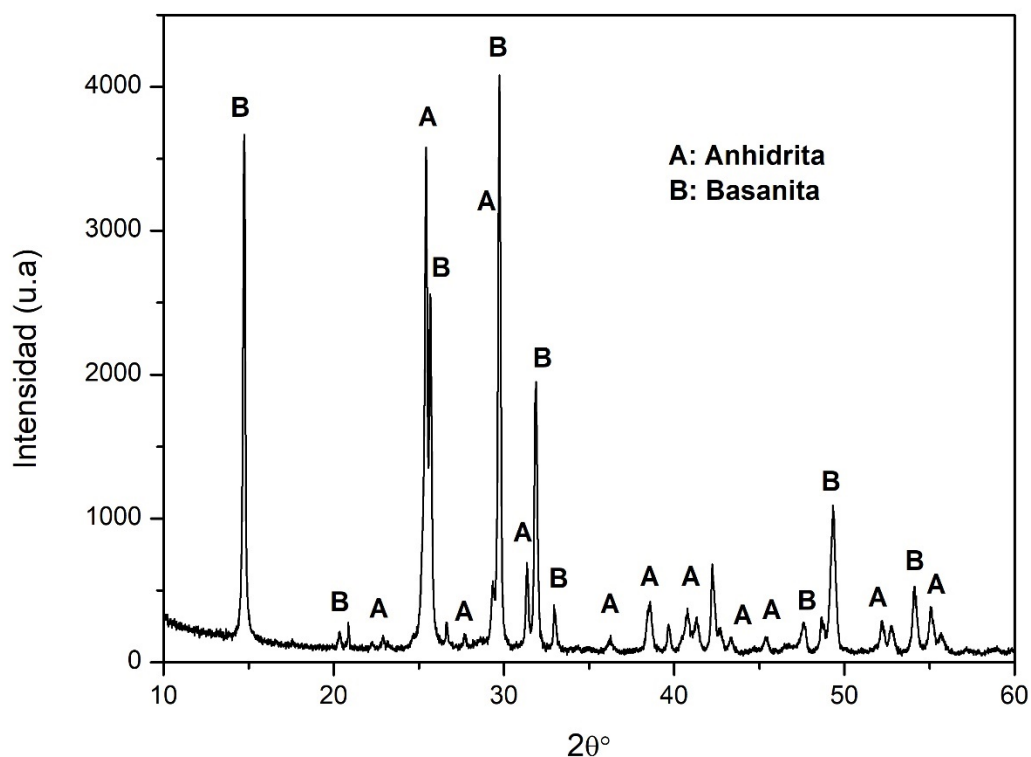


Figura 3.2. Patrón de difracción de rayos X del fosfoyeso suministrado por los laboratorios de Radiología de la UHU. Se han identificado las principales reflexiones, **A:** Anhidrita (CaSO_4) (PDF: 00-006-0226) y **B:** Basanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) (PDF: 00-041-0224).

En los demás tratamientos, el fosfoyeso es el proveniente directamente de Fertiberia. Estos ensayos se desarrollan en los laboratorios de Física de la Materia Condensada, Universidad de Sevilla.

El patrón de difracción (véase Figura 3.3) indica una composición muy homogénea, principalmente yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), aunque presenta una fracción residual de cuarzo (SiO_2) que proviene del almacenamiento del residuo en las balsas.

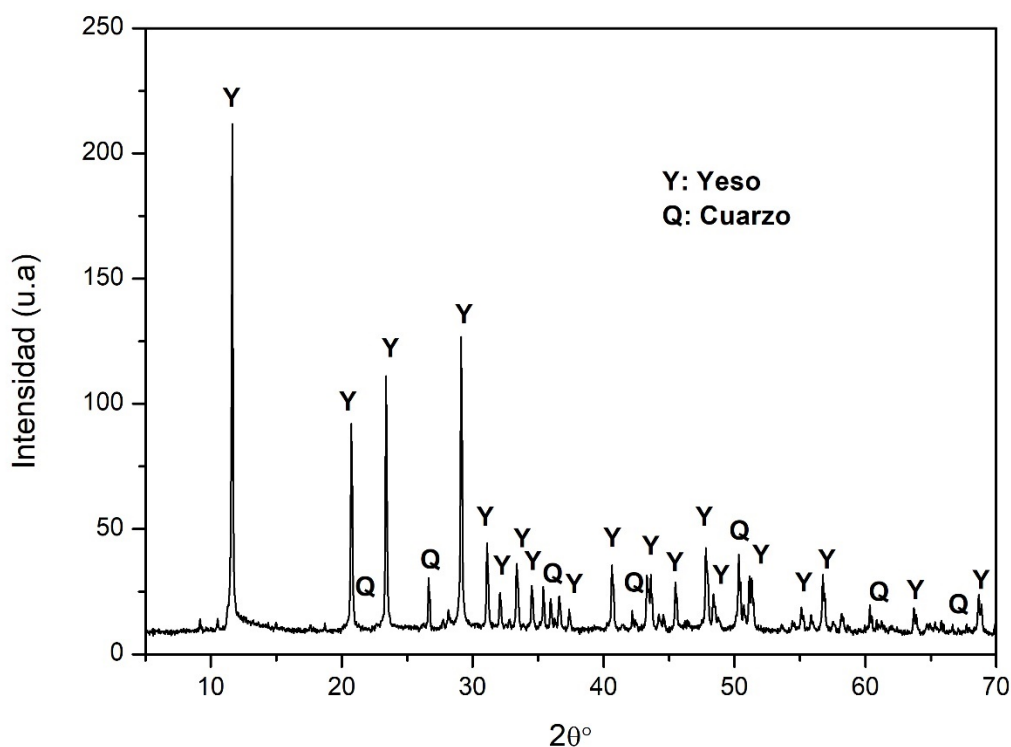


Figura 3.3. Patrón de difracción de rayos X del fosfoyeso suministrado por Fertiberia. Se han identificado las principales reflexiones, **Y**: Yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (PDF:00-036-0432) y **Q**: Cuarzo (SiO_2) (PDF: 01-085-0797).

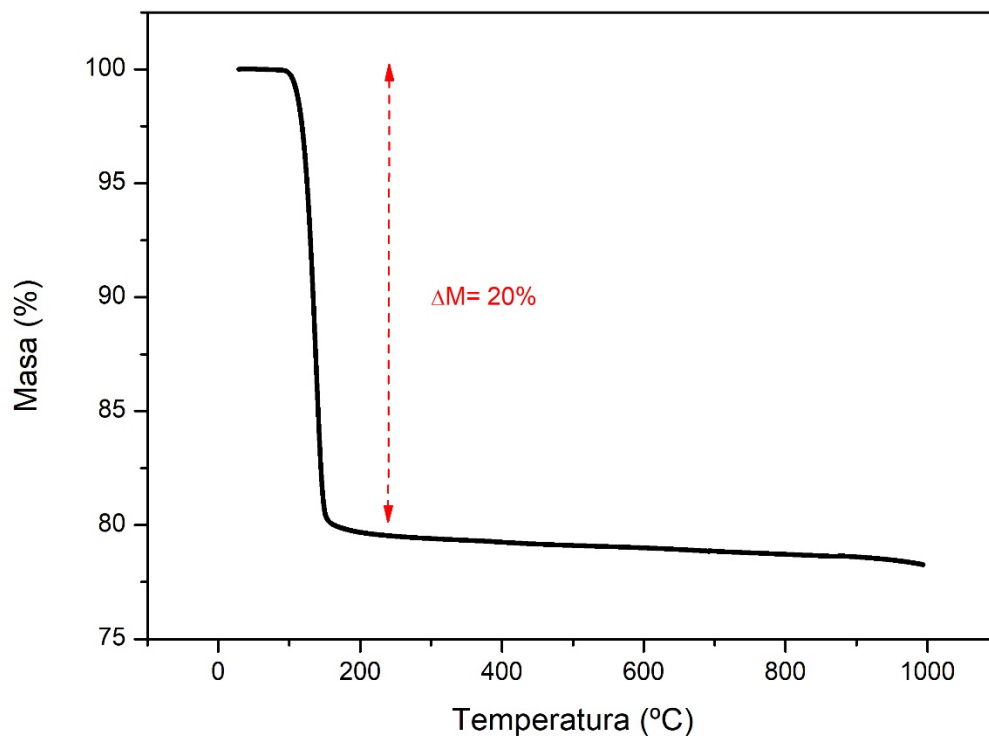


Figura 3.4. Experimento mediante TGA de la muestra de (FY).

Se determina su composición mediante FRX (véase Tabla 3.1). La muestra de FY está compuesta principalmente de Ca y S, en una relación molar muy cercana a la unidad (0,993), como corresponde al yeso. Hay un 18,4% de pérdida de peso por ignición (LOI), debido a la deshidratación del material. Esta pérdida no se ajusta a los valores estequiométricos debido, posiblemente, a la presencia de impurezas, como SiO_2 (2,52% en peso) y el P_2O_5 (0,65% en peso). Por lo tanto, se concluye que la muestra está compuesta por yeso ($> 96\%$), como se corrobora mediante el análisis de TGA (véase Figura 3.4). Se observa una pérdida en peso del 20% a 150°C que se explica en términos de la deshidratación del yeso [4].

Tabla 3.1. Elementos principales de la muestra FY. LOI: Pérdida por ignición a 1000 °C; n d: no detectado.

Elementos mayoritarios (%)	Material FY
SiO ₂	2,52±0,03
Al ₂ O ₃	0,20±0,01
Fe ₂ O ₃	nd
MnO	nd
MgO	nd
CaO	32±1
Na ₂ O	0,01±0,01
K ₂ O	0,02±0,01
TiO ₂	nd
P ₂ O ₅	0,65±0,02
SO ₃	46±3
Cl	nd
F	nd
SrO	nd
BaO	nd
LOI	18,4±0,4

Además, se estudia la distribución del tamaño de partícula por granulometría láser en forma seca (véase Sección 2.2.2). El perfil granulométrico (véase Figura 3.5) revela una distribución muy homogénea de tamaños, con el 90% de partículas más pequeñas que 108,0 µm, 50% por debajo de 33,0 µm y 10% de 5,2 µm.

Las observaciones de SEM revelan la presencia de cristales de yeso (véase Figura 3.6) [5]. Estos tienen una morfología cristalina euedral bien desarrollada en la que predominan hábitos tabulares y prismáticos.

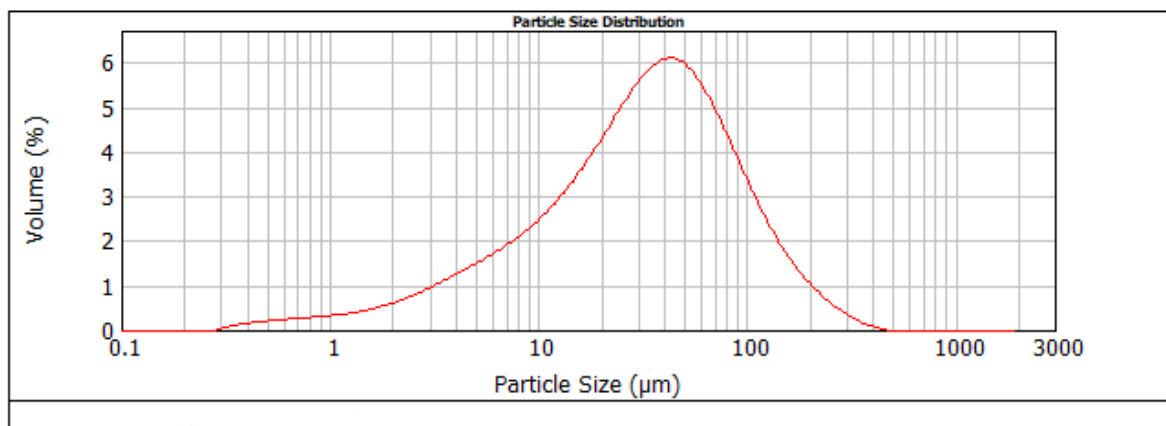


Figura 3.5. Experimento mediante granulometría de la muestra de FY.

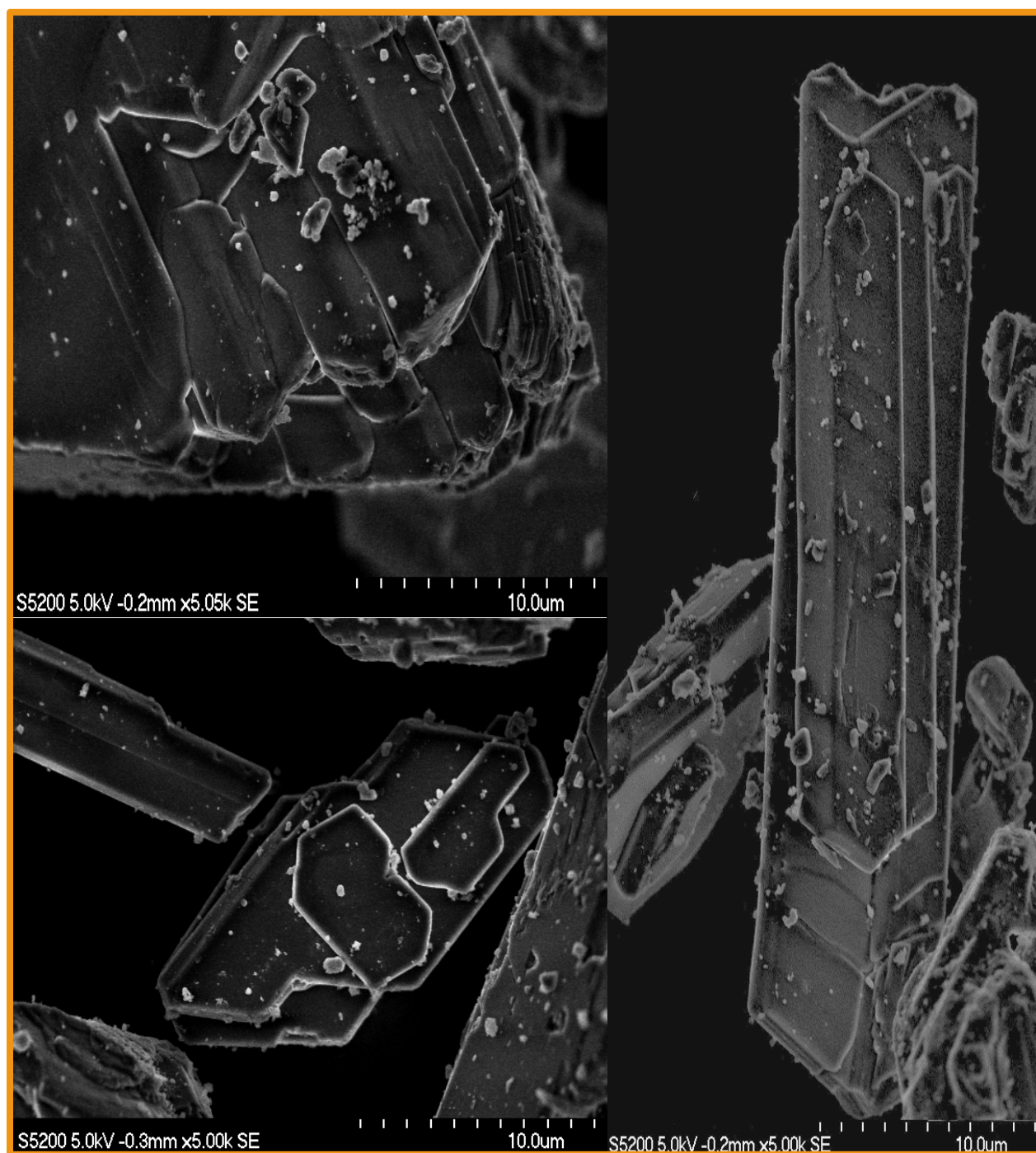


Figura 3.6. *Análisis SEM de la muestra de FY.*

3.2.2. Residuo procedente de la industria del tratamiento del aluminio.

Este residuo procede de la empresa Verinsur S.A (Jerez de la Frontera) que lo gestiona, señalando que se genera entre 100 y 300 t/año. Procedente del proceso de anodizado del aluminio en la fase de decapado. Las operaciones de gestión, viene con un código formado por la letra D y una clave numérica que corresponde a la descripción de las distintas operaciones. Este residuo viene marcado D9 cuyo final es la eliminación sin posibilidad de recuperación, regeneración, reutilización, reciclado o cualquier otra utilización de los materiales que contiene. Conviene señalar en este punto que, su utilización en el tratamiento del FY, posibilita su reciclado.

3.2.2.1. Tratamiento previo del residuo.

Verinsur, S.A. suministró, aproximadamente 3 L, de este residuo. Primeramente, se deja reposar unas dos semanas. Pasado ese tiempo, se observa la formación de un precipitado caracterizado por tres capas (véase Figura 3.7). Las capas se analizan y se las etiqueta como (AIS) capa líquida y (AIN), (AIBL) capas sólidas.

Para el estudio de las tres capas se procede de la siguiente forma:

- En primer lugar, se separa la fase líquida (AIS) de las dos fases sólidas mediante filtración.
- Una vez separada la fase líquida, el estudio se centra en las capas sólidas, una de color negro (AIN) y otra, blanco (AIBL). Para separarlas se utiliza el método de flotación. Este método separa sólidos de diferentes densidades agregando un líquido de densidad intermedia, de forma que una de ella flote y la otra queda en el fondo del recipiente. En este caso se utiliza agua.
- Por último, con una pipeta, se toman muestras de ambas fases (AIN), (AIBL).



Figura 3.7. *Residuo de aluminio.*

3.2.2.2. Caracterización físico-química

Las fases se secan en una placa a 110°C y luego se guardan en una estufa a 80°C para evitar los procesos de hidratación y carbonatación por contacto con el CO₂ atmosférico. Las muestras se analizan mediante DXR cuyos resultados muestran que hay una alta estabilidad en su composición.

En la muestra AIS (véase Figura 3.8) aparece natrita (Na₂CO₃), hidróxido de aluminio y sodio hidratado (Na₉[Al(OH)₆]2OH₃·6H₂O) y óxido de aluminio y sodio (NaAlO₂). Probablemente, las

primeras fases aparecen por el proceso de manipulación de las muestras, debido a la carbonatación de Na al contacto con el CO_2 atmosférico, mientras que la tercera fase (el óxido estable) aparece en el proceso de secado. Para la fase AlN (véase Figura 3.9), se ha encontrado natrita y óxido de aluminio y sodio hidratado ($(\text{Na}(\text{AlO}_2)(\text{H}_2\text{O}))$). Finalmente, para la fase AlBL (véase Figura 3.10), gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

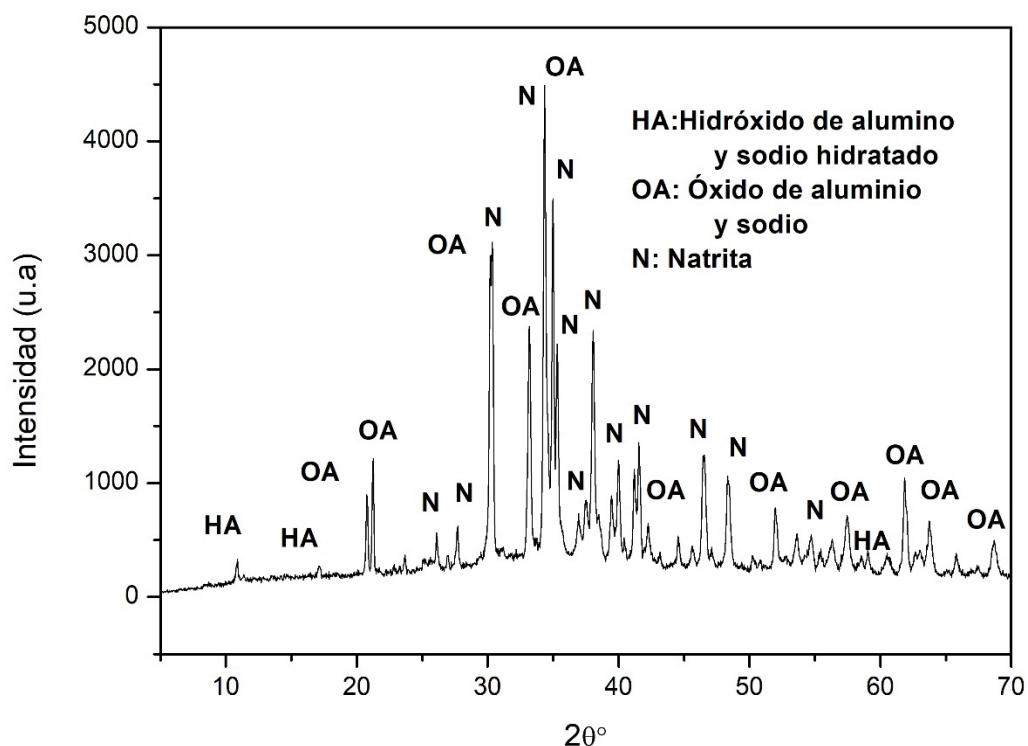


Figura 3.8. Patrón de difracción de rayos X de la muestra (ALS) donde se han identificado las principales reflexiones, **N:** Natrita (Na_2CO_3) (PDF:00-037-0451), **HA:** Hidróxido de aluminio y sodio hidratado ($\text{Na}_9[\text{Al}(\text{OH})_6]2\text{OH}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (PDF:00-048-0287) y **OA:** Óxido de aluminio y sodio NaAlO_2 (PDF:00-033-1200).

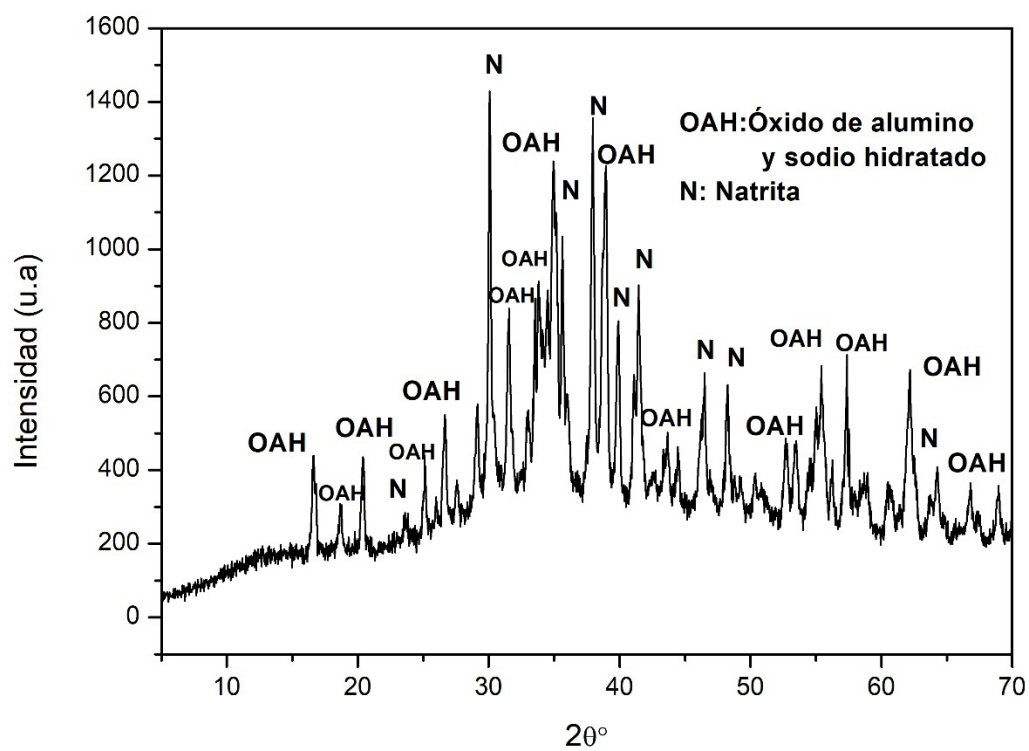


Figura 3.9. Patrón de difracción de rayos x de la muestra (AlN) donde se han identificado las principales reflexiones, **N**: Natrita (Na_2CO_3) (PDF:00-037-0451) y **OAH**: Óxido de aluminio y sodio hidratado ($\text{NaAlO}_2 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$) (PDF: 00-044-0430).

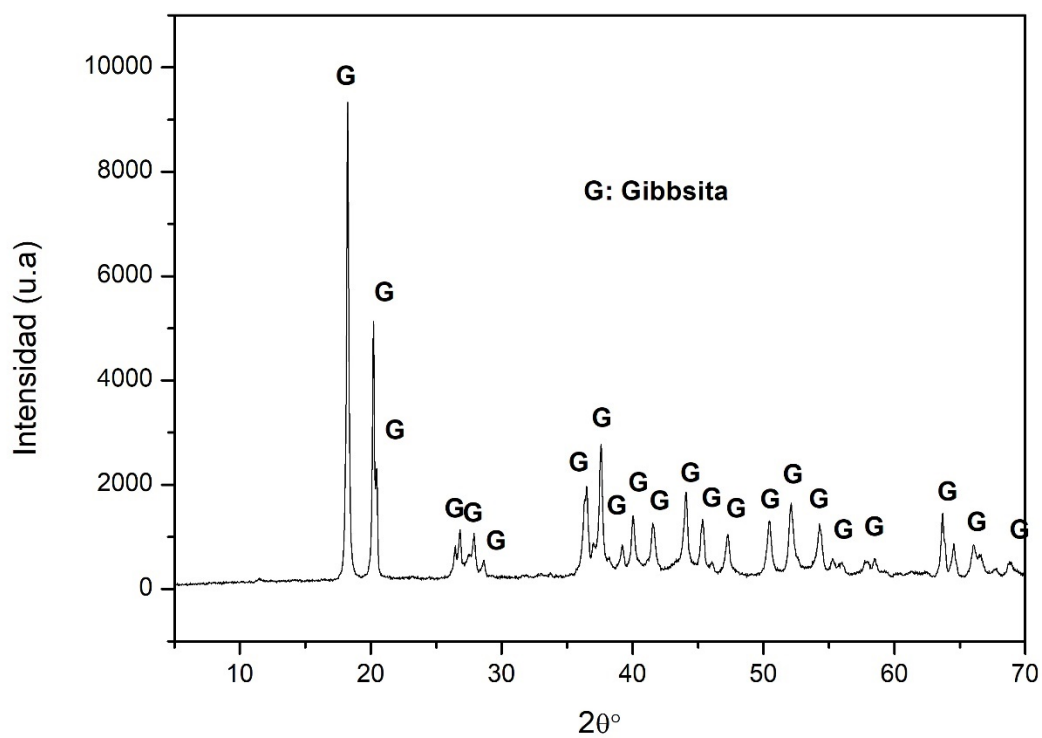


Figura 3.10. Patrón de difracción de rayos x de la muestra (AlBL) donde se ha identificado la principal reflexión, **G**: Gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (PDF:00-029-0041).

CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS MATERIALES EMPLEADOS.

Tras la caracterización mineralógica de las tres muestras, se analizan los elementos que contiene. En la Tabla 3.2. están las concentraciones de elementos mayoritarios, determinados por FRX, sólo para la fase AIS. Las otras dos fases sólidas se descartan, por no ser necesarias para los ensayos posteriores. Hay que destacar que el residuo contiene mayoritariamente Na y Al (alrededor de un 99%) y las principales impurezas detectadas son Ca, S, Si, Fe y K. Ello está en concordancia con lo observado por DRX. El análisis del contenido de radionúclidos se presenta más adelante.

Tabla 3.2. Elementos principales de la muestra AIS. LOI: Pérdida por ignición a 1000 °C; n d.: no detectado.

Elementos mayoritarios (%)	Material AIS
SiO ₂	0,06±0,01
Al ₂ O ₃	32,3±0,6
Fe ₂ O ₃	0,03±0,01
MnO	nd
MgO	nd
CaO	0,15±0,01
Na ₂ O	46±2
K ₂ O	0,02±0,01
TiO ₂	nd
P ₂ O ₅	nd
SO ₃	0,07±0,01
Cl	nd
F	nd
SrO	nd
BaO	nd
LOI	21,4±0,2

Una vez analizados los elementos mayoritarios, se exponen los resultados de los elementos traza (véase Tabla 3.3), obtenidos mediante ICP-MS. Se puede observar que el residuo presenta una concentración en metales pesados muy baja. Sólo el Al (910 mg/kg) presenta una concentración

CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS MATERIALES EMPLEADOS.

alta, corroborando los resultados obtenidos mediante FRX. También hay que señalar que la densidad del residuo de aluminio es de $1,32 \text{ g/cm}^3$, el pH es 14 y las concentraciones de Na y Al son: $[\text{Na}] = 110 \pm 2 \text{ g/l}$ ($4,78 \pm 0,09 \text{ M}$) y $[\text{Al}] = 52 \pm 2 \text{ g/l}$ ($1,93 \pm 0,07 \text{ M}$).

Tabla 3.3. Elementos traza de la muestra AIS.

Metal	AIS (mg/kg)
Al	910 \pm 10
V	0,20 \pm 0,05
Cr	0,02 \pm 0,01
Co	nd
Ni	0,011 \pm 0,003
Zn	nd
As	0,0163 \pm 0,0008
Se	nd
Sr	nd
Cd	nd
Ba	nd
Pb	0,00122 \pm 0,00002
Th	nd
U	nd

3.2.2. Residuo de aceituna.

El siguiente residuo que se utiliza es un líquido procedente de la balsa de vaporización en Arahal (Sevilla). Como se ha explicado (véase sección 1.3.2), estas balsas son estanques de gran superficie donde se vierten los efluentes procedentes del tratado de aceitunas verdes. La recogida del residuo se realiza en una garrafa de plástico de 2 L.

El residuo tiene un color amarillento de pH $\sim 7,5$. Se analiza mediante ICP-OES. Las concentraciones de Na^+ y Ca^{2+} son: $[\text{Na}] = 45,7 \pm 0,1 \text{ mg/l}$, $[\text{Ca}] = 17 \pm 1 \text{ mg/l}$. Además, como puede contener materia orgánica, debido a su naturaleza, se analiza el contenido en carbono y nitrógeno, $[\text{C}] = 1,5 \pm 0,1\%$, $[\text{N}] < 0,001\%$.

3.2.3. Sosa comercial.

En la muestra de sosa comercial se observa mediante DRX que la fase cristalina mayoritaria es el hidróxido de sodio (véase Figura 3.11), aunque aparecen picos minoritarios de hidróxido de sodio hidratado debido a que, al ser un material muy higroscópico, se hidrata muy rápidamente. Además, se puede observar picos de NaCl.

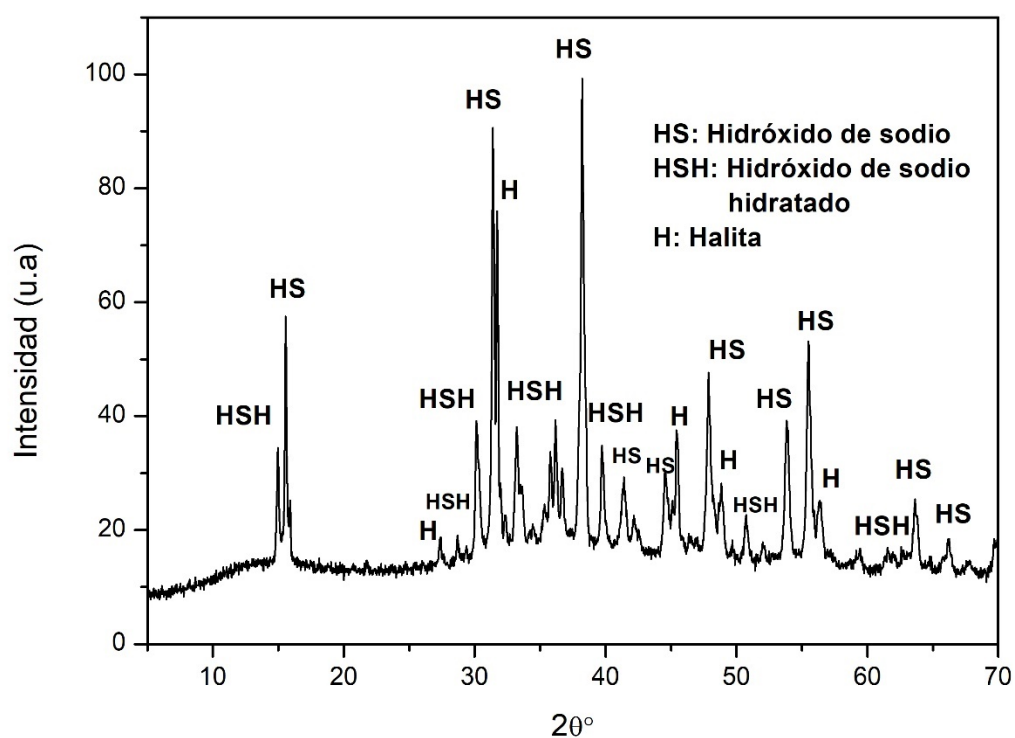


Figura 3.11. Patrón de difracción de rayos X de la sosa comercial. Se han identificado las principales reflexiones, **HS**: Hidróxido de sodio ($\text{Na}(\text{OH})$) (PDF: 01-085-0733), **HSH**: Hidróxido de sodio hidratado ($\text{Na}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$) (PDF:00-030-1194) y **H**: Halita (NaCl) (PDF:01-075-0306).

CAPÍTULO 3. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS MATERIALES EMPLEADOS.

Se puede observar mediante FRX (véase Tabla 3.4) que la muestra presenta una pureza del 94 % de Na(OH) un 5,3 % de NaCl mientras que el resto corresponde a impurezas no detalladas por el fabricante.

Tabla 3.4. *Elementos principales de la muestra sosa comercial. LOI: Pérdida por ignición a 1000 °C; n d: no detectado.*

Elementos mayoritarios (%)	Material Sosa comercial
CaO	0,20±0,01
Br	nd
Cl	3,22±0,02
K ₂ O	0,14±0,01
MgO	0,16±0,01
Na ₂ O	62,5±0,3
SO ₃	0,18±0,02
SiO ₂	0,05±0,01
SrO	nd
ZnO	nd
LOI	33,6±0,2

3.3. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] J. Herrero, O. Artieda, W.H. Hudnall, *Gypsum, a Tricky Material*, Soil Sci. Soc. Am. J.73 (2009) 1757–1763.
- [2] P.C. Aitcin, *High Performance Concrete*. 1st ed.; E & FN Spon Ltd.: London, UK, 1998.
- [3] C. Cárdenas-Escudero, V. Morales-Flórez, R. Pérez-López, A. Santos, L. Esquivias, *Procedure to use phosphogypsum industrial waste for mineral CO₂ sequestration*, J. Hazard. Mater. 196 (2011) 431–435.
- [4] Mária Földvári. *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*. (213th ed), Central European Geology. Geological Institute of Hungary, Budapest (2011).
- [5] B. R. Milos, V.T. Dragan, *Phosphogypsum surface characterisation using scanning electron microscopy*, Acta Period Tech, 34 (2003) 61-70.

Capítulo 4 . METODOLOGÍA DEL TRATAMIENTO QUÍMICO Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SUBPRODUCTOS OBTENIDOS.

4.1. INTRODUCCIÓN.

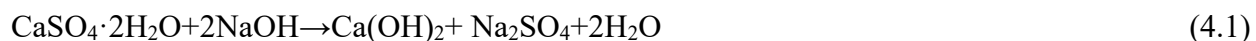
En este capítulo se ha abordado el problema del reciclaje de residuos y mitigación de las emisiones de gases de efecto invernadero, en particular, de dióxido de carbono. El proceso ha consistido en generar materiales con capacidad de secuestrar mineralmente CO₂ atacando los fosfoyesos, fundamentalmente compuestos de sulfato cálcico dihidratado, con líquidos ricos en sosa cáustica, de forma que, que se mitigue el problema medioambiental generado por estos residuos, mediante su uso como materia prima de muy bajo coste. Como líquidos cáusticos se han usado residuos ricos en Na⁺, procedentes de diversas industrias (procesado de aluminio y tratamiento de la aceituna de mesa), y soluciones de sosa comercial, más económica que la sosa grado de reactivo utilizada en los estudios iniciales [1].

4.2. TRATAMIENTO QUÍMICO.

Esta metodología es ecológicamente limpia y atractiva, pues mitiga dos problemas ambientales de forma simultánea: se gestionan residuos industriales peligrosos y se reduce la emisión a la atmósfera de gases de efecto invernadero, objetivo del siguiente capítulo. Por lo tanto, la primera tarea de este trabajo ha sido identificar, caracterizar y reciclar residuos industriales con altos contenidos de calcio o sodio. En este sentido, se considera el fosfoyeso como precursor del material secuestrante de dióxido de carbono, los residuos líquidos de las industrias de la aceituna verde y los de la industria del aluminio. Además, se sustituye la sosa grado reactivo por sosa comercial para abaratar costes por un procedimiento muy simple, pues los residuos de fosfoyeso se mezclan con residuos líquidos cáusticos ricos en Na⁺ para obtener una fase líquida inerte y una fase sólida activa, que puede actuar como agente de secuestro de carbono. De esta manera, los desechos, que no pueden fijar el CO₂ por sí mismos, convierten con éxito en sumideros de CO₂.

4.2.1. Fosfoyeso con sosa grado reactivo.

El proceso consiste en la disolución de fosfoyeso (FY) en una solución alcalina 3M [1]. En el experimento descrito se disuelve 5 g de FY en 20 mL de agua destilada, a presión y temperatura ambiente, con una relación en masa H₂O/FY = 4. Posteriormente, se añaden 2,34 g de Na(OH) (pellets PA-ACS-ISO, PANREAC Química SAU, 98% de pureza) con una relación molar OH⁻/Ca²⁺ = 2. La mezcla se mantiene a temperatura ambiente bajo agitación magnética durante, aproximadamente, 3h. La reacción asociada a este proceso se describe a continuación:



Este proceso da como resultado la disolución del FY y la precipitación de una fase sólida ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) de color blanquecino, etiquetada de aquí en adelante como S1, y un líquido sobrenadante transparente, etiquetado como L1. La fase S1 se obtiene por centrifugado y la fase líquida se deja evaporar a temperatura ambiente, obteniéndose una sal transparente etiquetada como S2 (Na_2SO_4) (véase Figura 4.1).

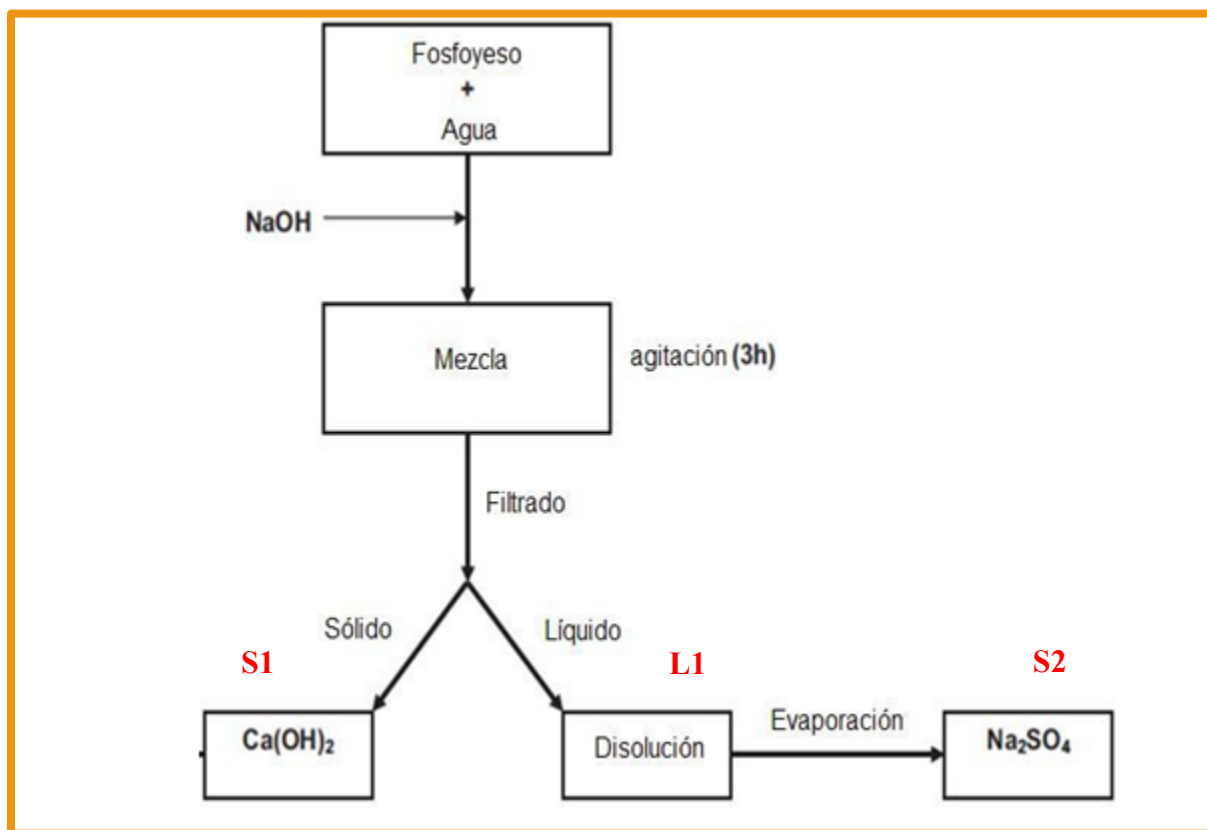


Figura 4.1. Diagrama de flujo del tratamiento químico con fosfoyeso y sosa grado reactivo [1].

Los estudios confirman la eficacia de esta reacción para tratar los residuos de FY, resultando portlandita y tenardita de alto grado de pureza [1,2].

4.2.2. Fosfoyeso con sosa comercial.

La metodología propuesta, de acuerdo con la reacción 4.1, comienza con la disolución de 140 g de FY en 624 mL de agua destilada y posteriormente se le añade a la disolución 73 g de sosa comercial de bajo coste con una (pureza > del 90%). La mezcla alcalina tiene un pH~14 y se mantiene bajo agitación magnética lenta durante 3h [3].

El sistema se encuentra a presión y temperatura ambientes (véase el esquema del proceso seguido Figura 4.2). La disolución del fosfoyeso da como resultado la precipitación de una fase sólida de color blanquecino, que ha sido etiquetada como FYTS y un líquido sobrenadante transparente, todo en concordancia con la reacción que lleva asociada el proceso (véase Ecuación 4.1). Posteriormente, la muestra se centrifuga durante 5 min a 3000 rpm para la separar las fases, descartando la fase líquida. Previamente a su caracterización, la fase sólida se seca en una estufa a 40 °C donde se mantiene para evitar la hidratación y la carbonatación por la humedad y el CO₂ atmosféricos. Esta fase es el agente secuestrante de CO₂ (véase Capítulo 5).

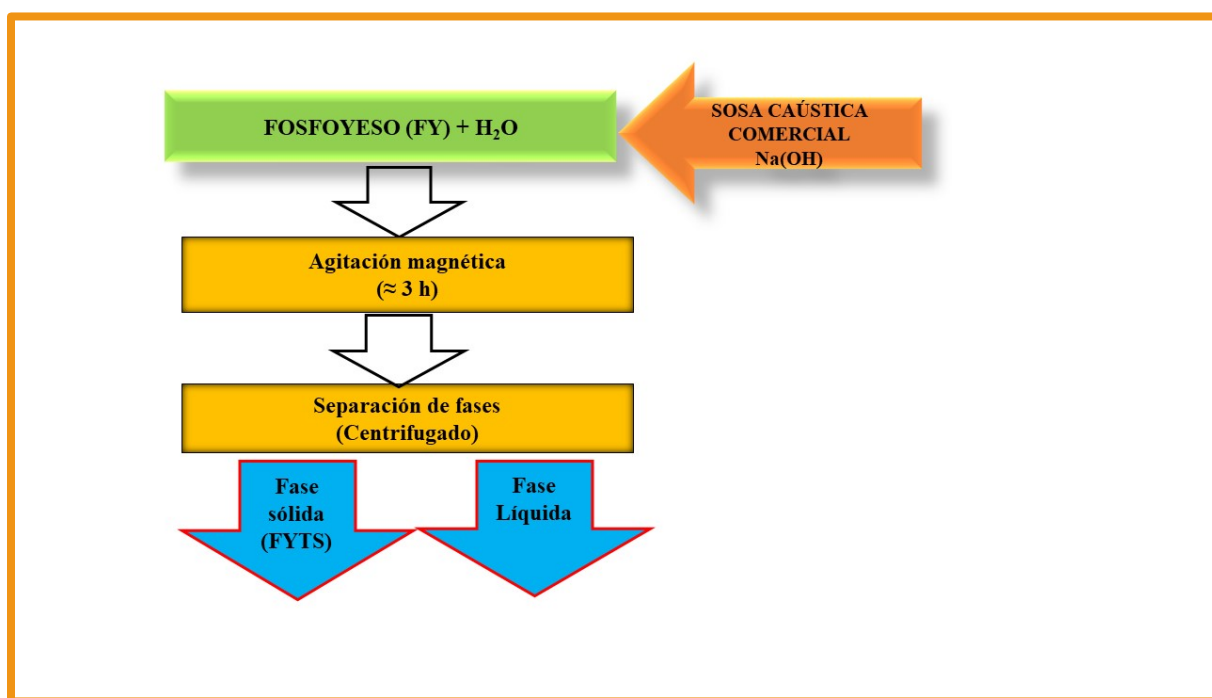


Figura 4.2. Esquema del tratamiento químico a partir del fosfoyeso y la sosa caústica.

4.2.3. Fosfoyeso con residuo de la industria de la aceituna.

En este caso, se han añadido 1,7 g de fosfoyeso directamente a 100 mL del residuo procedente de la industria de la aceituna. Se observa la formación de dos fases, una sólida oscura y una líquida, también oscura, que se etiquetan como FYOS y FYOL, respectivamente Figura 4.3. La fase sólida se seca en una estufa a 80 °C donde se deja, para evitar la hidratación y la carbonatación y realizar su posterior estudio. La fase líquida se seca en una placa caliente a 110 °C solo para su caracterización.

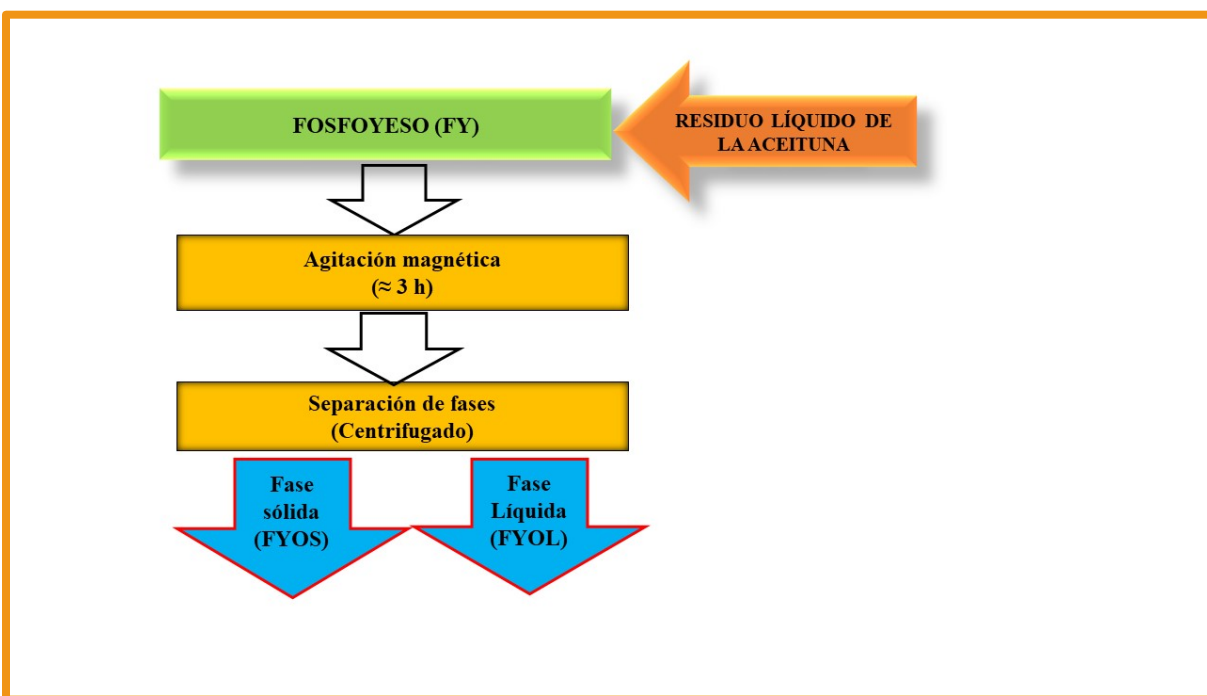
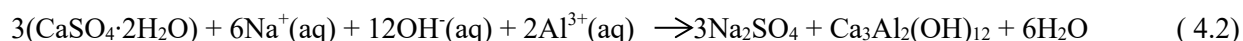


Figura 4.3. Esquema del tratamiento químico a partir del fosfoyeso y el residuo líquido de la industria de la aceituna.

4.2.4. Fosfoyeso con residuo de la industria del aluminio.

También se ha mezclado el FY con el líquido cáustico procedente del residuo del anodizado de aluminio, rico en Na-Al, etiquetado como AlS. El proceso comienza añadiendo 12,5 g de fosfoyeso a 25,0 mL de AlS, bajo agitación magnética durante 3 h en condiciones de presión y temperatura ambientales [4]. Durante el proceso, el pH permanece en 12,0. Se observa la formación de un precipitado, etiquetado FYAS, de color gris y un líquido sobrenadante, nombrado FYAL, de color amarillento que se descarta por no ser objeto de este estudio. Ambas fases se separan por centrifugado durante 5 min a 3000 rpm. Luego, ambas se colocan dentro de una estufa a 80 °C para preservarlas de la hidratación y carbonatación. Basándose en la composición química de los residuos, la reacción que rige el proceso es (véase Ecuación 4.2):



Las relaciones molares son $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}=1,5$, en virtud de la Ecuación 4.2, de la pureza de la muestra de FY y del contenido en Al y Na del residuo líquido. Cabe señalar que se estudian otras relaciones estequiométricas y adición extra de agua destilada, pero, en este trabajo, se presenta la relación estequiométrica que produce los mejores resultados según el propósito final de este trabajo, que no es otro que la búsqueda de fases cristalinas también capaces de secuestrar el máximo CO_2 posible, lo que se verá con detalle en el capítulo siguiente. El esquema del proceso se puede ver en la Figura 4.4.

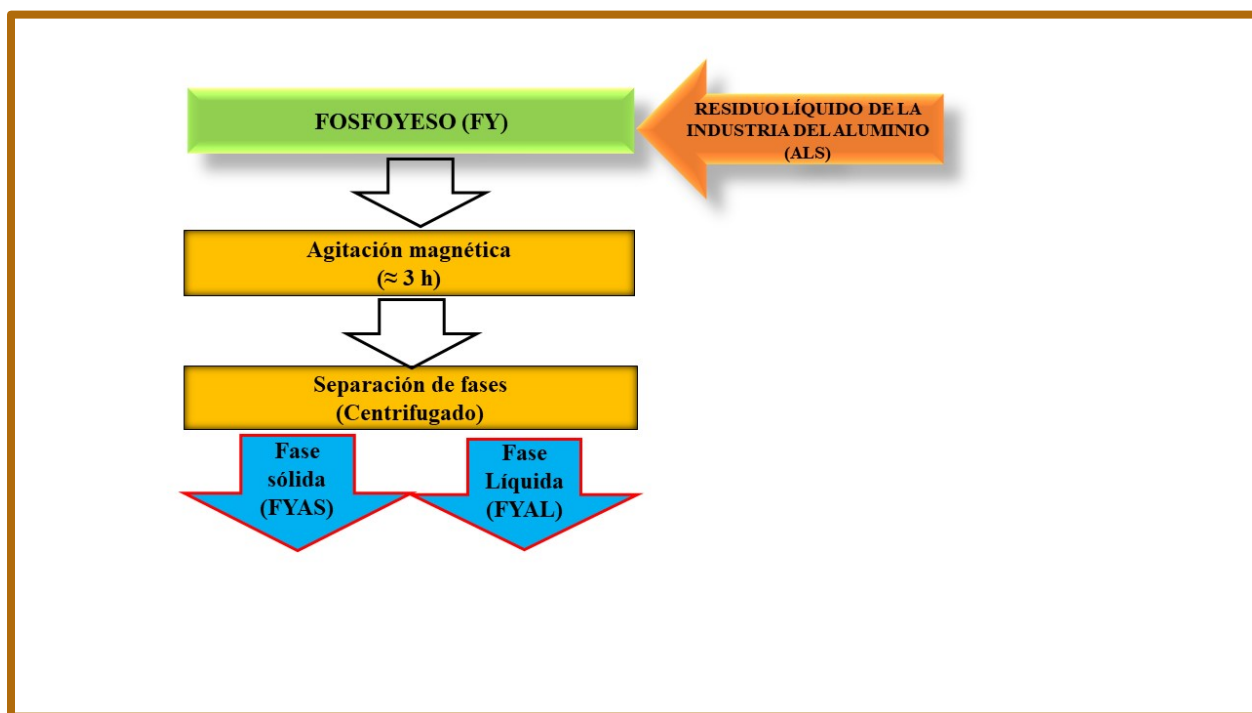


Figura 4.4. Esquema del tratamiento químico a partir del fosfoyeso y el residuo de la industria del aluminio.

4.3. MEJORA DEL PROCESO QUÍMICO CON FOSFOYESO Y SOSA GRADO REACTIVO. ESCALADO.

Este apartado se centra en la mejora del proceso anteriormente descrito. Para ello se han estudiado los factores que le afectan, tales como la naturaleza de los reactivos, concentración, temperatura y pH.

En base a la naturaleza de los reactivos y características de la reacción, se trata de una reacción de doble sustitución ácido-base. Estas reacciones suelen ser exotérmicas y tienen lugar entre un ácido, que en nuestro caso es el fosfoyeso cuyo pH en agua destilada es aproximadamente 5, y una base como la sosa grado reactivo de pH=14.

Para la mejora del proceso, se varían las condiciones experimentales con respecto a las iniciales [1] según lo siguiente:

- **Cambio en las concentraciones:** Se varía la estequiometría de la reacción, dispersando 300 g de fosfoyeso en 500 mL de agua destilada bajo agitación magnética. En este caso, se añade la disolución alcalina 9 M, muy lentamente, a dicha dispersión, para favorecer la cristalización de la fase sólida. Este cambio en la concentración supone un exceso en Na (OH) de aproximadamente un 30%. Este procedimiento se explica con más detalles en el Capítulo 6.
- **Cambio en el tiempo de reacción:** Por un lado, se toman alícuotas de la mezcla reaccionante desde un tiempo inicial hasta $t=160$ min, con 10 minutos de separación en cada medida. Una vez tomadas, se separan inmediatamente por centrifugado y se analizan mediante DRX (véase Figura 4.5), tras su secado en una estufa a 40 °C y ser preservadas en botes de plástico para evitar la carbonatación de las muestras. Dicho patrón muestra la presencia de tres fases: hidróxido de calcio, sulfato sódico y pequeñas cantidades de cuarzo. Cabe señalar que no se detecta yeso residual en ninguno de los difractogramas, por lo que la reacción asociada a dicho proceso se considera completada desde el instante inicial. Así, se puede pensar en una disminución del tiempo de reacción, como consecuencia de la obtención de hidróxido de calcio en el instante inicial.
La presencia de cristales de tenardita puede deberse a que la solución de sulfato de sodio está sobresaturada y parte de los iones de Na^+ y SO_4^{2-} precipitan. El cuarzo proviene de la muestra original que contiene como fase el fosfoyeso. Además, la fase líquida se deja secar a temperatura ambiente (véase Figura 4.6) y, posteriormente, se analiza mediante DRX (véase Figura 4.7). En el patrón de difracción se identifica la fase líquida como tenardita, de acuerdo con lo esperado (véase Ecuación 4.1). El pH, en todo momento, fue 14.
- **Estudio de la temperatura:** Como se puede ver en la figura 4.8, la temperatura de la solución se reduce desde 50 °C iniciales hasta 30°C.
- **Protocolo de actuación:** Se puede observar que, una vez alcanzada la temperatura final de 30°C, a partir del cual disminuye la solubilidad el sulfato de sodio [5] se observa la precipitación de cristales de tenardita (véase Figura 4.9) debido a las condiciones de sobresaturación del sistema. Este resultado imposibilita la separación por centrifugado de la fase sólida inicial (portlandita) de la líquida (solución de sulfato sódico). Por ello, es necesario centrifugar inmediatamente una vez completada la reacción.

Este resultado es relevante para el desarrollo de la tesis pues, al obtener un rendimiento del 100% de la reacción asociado a una disminución del tiempo de reacción, se logra una mejora del procedimiento original. Esta mejora es esencial, ya que uno de los objetivos es un cambio de escala, para pasar de la generación de gramos de subproductos (escala laboratorio) a kilogramos (previa a una planta piloto). Esta es la escala alcanzada en este trabajo.

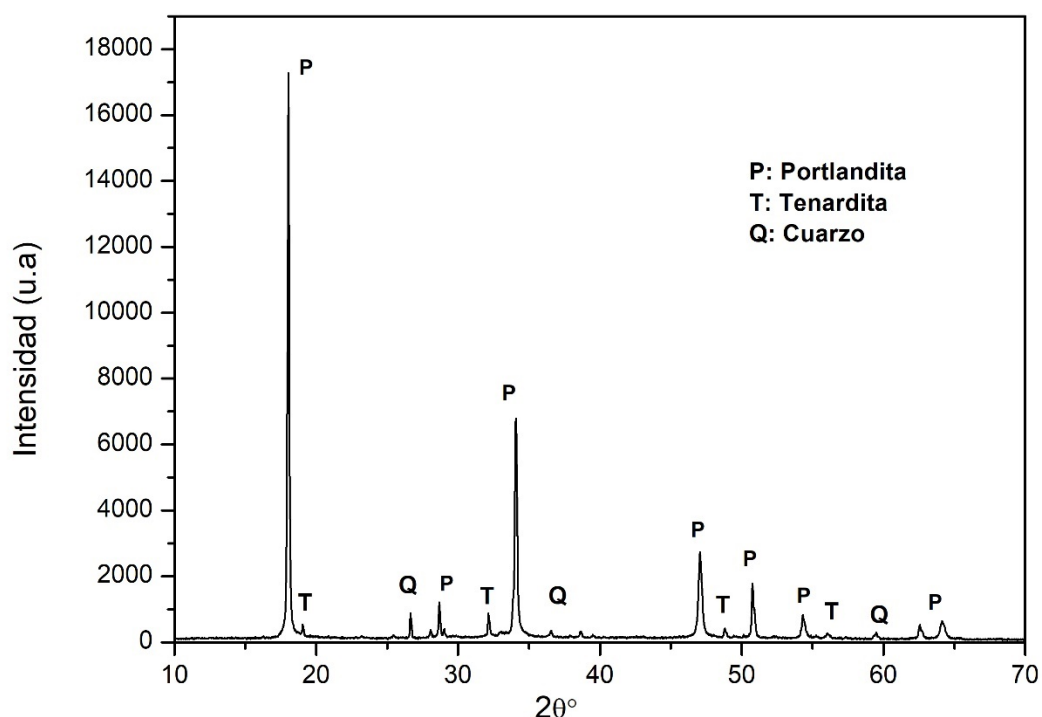


Figura 4.5. Patrón de difracción de rayos X a tiempo inicial. Se han identificado las principales reflexiones, **P**: Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (PDF:01-084-1271) **T**: Tenardita (Na_2SO_4) (PDF:00-074-2036) y **Q**: Cuarzo (SiO_2) (PDF: 01-085-0797).



Figura 4.6. *Imagen del líquido sobrenadante (superior). Imagen del líquido sobrenadante secado a temperatura ambiente (inferior).*

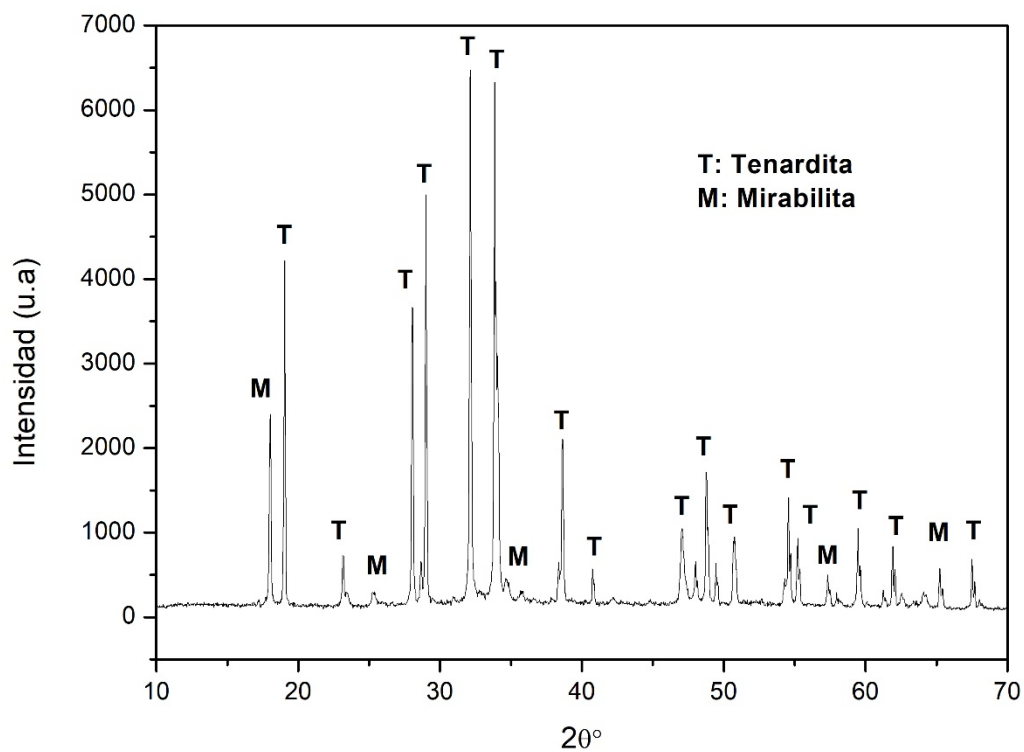


Figura 4.7. Patrón de difracción de rayos X. Se han identificado las principales reflexiones, **T**: Tenardita (Na_2SO_4) (PDF:00-074-2036) y **M**: Mirabilite ($\text{NaSO} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) (PDF: 00-002-0579).

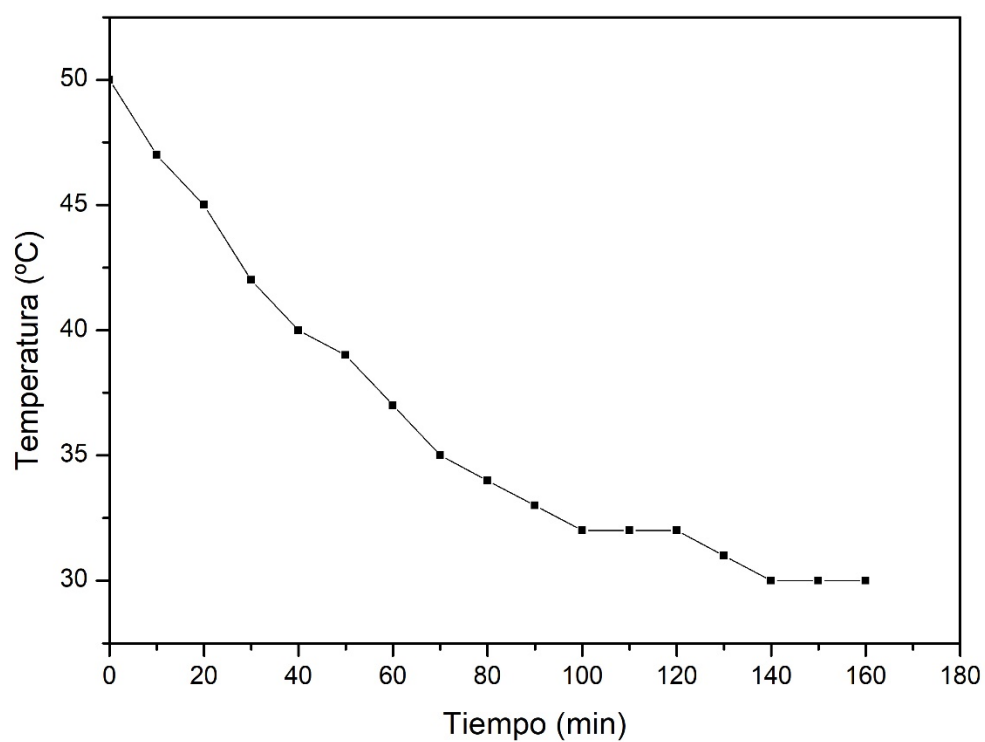


Figura 4.8. *Representación gráfica temperatura frente a tiempo de la reacción.*



Figura 4.9. *Imagen de cristales de tenardita.*

4.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS SUBPRODUCTOS OBTENIDOS.

4.4.1. Fosfoyeso con sosa comercial y su caracterización físico-química.

El difractograma de rayos X de la fase sólida resultante del tratamiento del fosfoyeso con sosa comercial etiquetado como FYTS (véase Figura 4.10), muestra la presencia, principalmente, de portlandita y yeso. Además, se identifican pequeñas reflexiones correspondientes a calcita, cesanita (sulfato de hidróxido de sodio y calcio, $\text{Ca}_2\text{Na}_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH})$) y tenardita que, probablemente, provienen del contacto de la muestra con el CO_2 atmosférico mientras se manipula la muestra. Dichas reflexiones no están etiquetadas en la gráfica DRX.

Por otro lado, la presencia de yeso revela la hidratación de las fases de sulfato originales por la inmersión en la solución rica en sosa además de indicar que no se ha producido una transformación completa de los reactivos a productos. Este hecho se ha solucionado con la adición de un exceso de sosa. No se señala nada más al respecto ya que no es objeto de estudio en esta tesis.

En resumen, se ha podido afirmar que cuando se usa sosa cáustica para atacar el FY, los resultados indican claramente la presencia de cal apagada (hidróxido de calcio), como cabría esperar según la Ecuación 4.1.

Con todo esto, se propone la sosa cáustica de uso doméstico para la reducción de costos. Sin embargo, este camino se desecha debido a varios factores. En primer lugar, queda demostrado que, en estas condiciones experimentales, la reacción de la Ecuación 4.1 no se ha completado, como así lo indican los picos correspondientes al yeso en los patrones de difracción. Por otro lado, las posibilidades de uso del hidróxido de calcio obtenido como materia prima para fabricación de morteros se verían reducidas, pues esta sosa cáustica contiene halita (NaCl). Dicha sal degrada el material reduciendo enormemente las prestaciones mecánicas [6]. Queda abierta la puerta para hacer un estudio de mercado de otros tipos de sosa comercial y sus impurezas para ver cuál es la más indicada en cada caso.

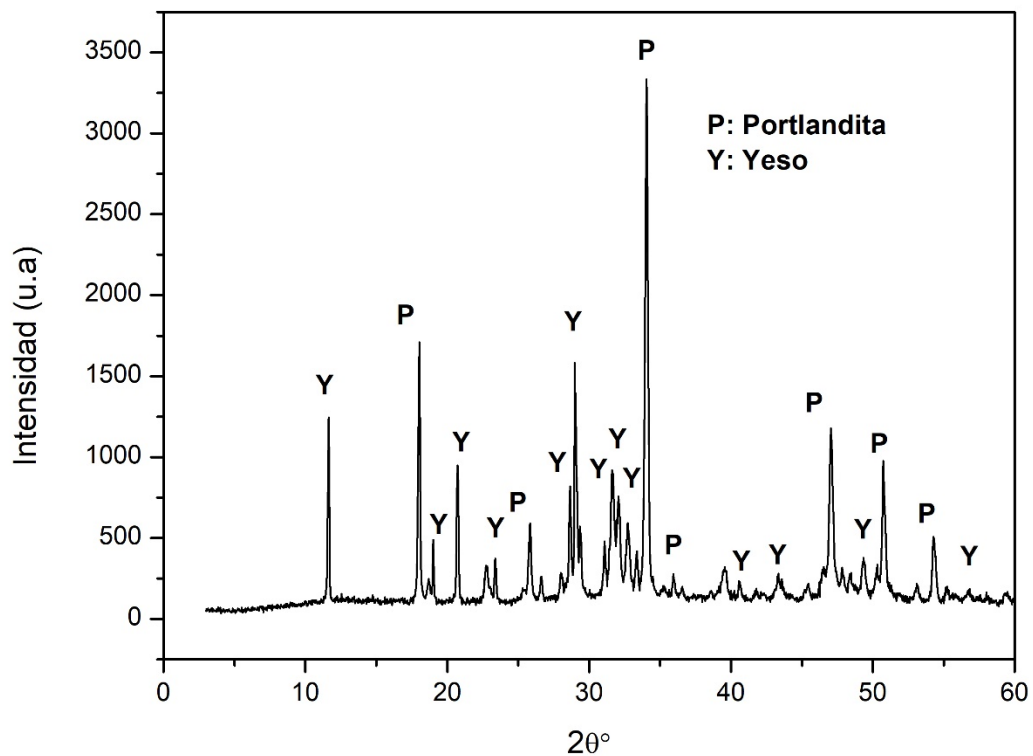


Figura 4.10. Patrón de difracción de rayos X de la muestra FYTS. Se han identificado las principales reflexiones, **P:** Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) PDF:01-084-1271) y **Y:** yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (PDF:00-036-0432).

4.4.2. Fosfoyeso con residuo de la industria de la aceituna y su caracterización físico-química.

En la Figura 4.11 y en la Figura 4.12 se muestran los patrones de difracción de la fase sólida obtenida, a partir del fosfoyeso y del residuo procedente de la industria, etiquetada como FYOS y la del soluto de la fase líquida una vez evaporado el solvente FYOL. El primero de ellos indica la presencia basanita y anhidrita. En el segundo, basanita y halita (NaCl).

De haberse producido la reacción esperada Ecuación 4.1, la fase sólida debería estar compuesta principalmente por hidróxido de calcio. Sin embargo, aparecen basanita y anhidrita, ambas componentes del fosfoyeso original. Por otro lado, en la fase FYOL aparecen halita y basanita, cuando debería estar formada por tenardita (NaSO_4).

Todo ello indica que los residuos industriales de la oliva se comportan de forma diferente a lo esperado. La presencia de halita en la muestra FYOL confirma que el contenido medido de Na en los residuos líquidos no proviene de la sosa. Este punto se confirma con un pH ligeramente superior a 7. Así que el residuo de la industria de la aceituna se ha descartado. Sin embargo, hay otros efluentes ricos en hidróxido de sodio generados en otras etapas del procesamiento de la aceituna, como son el cocido y posterior lavado de la aceituna, que podrían ser otros candidatos a precursores, y no los obtenidos directamente de las balsas de evaporación, que son los que ha sido considerados para este estudio.

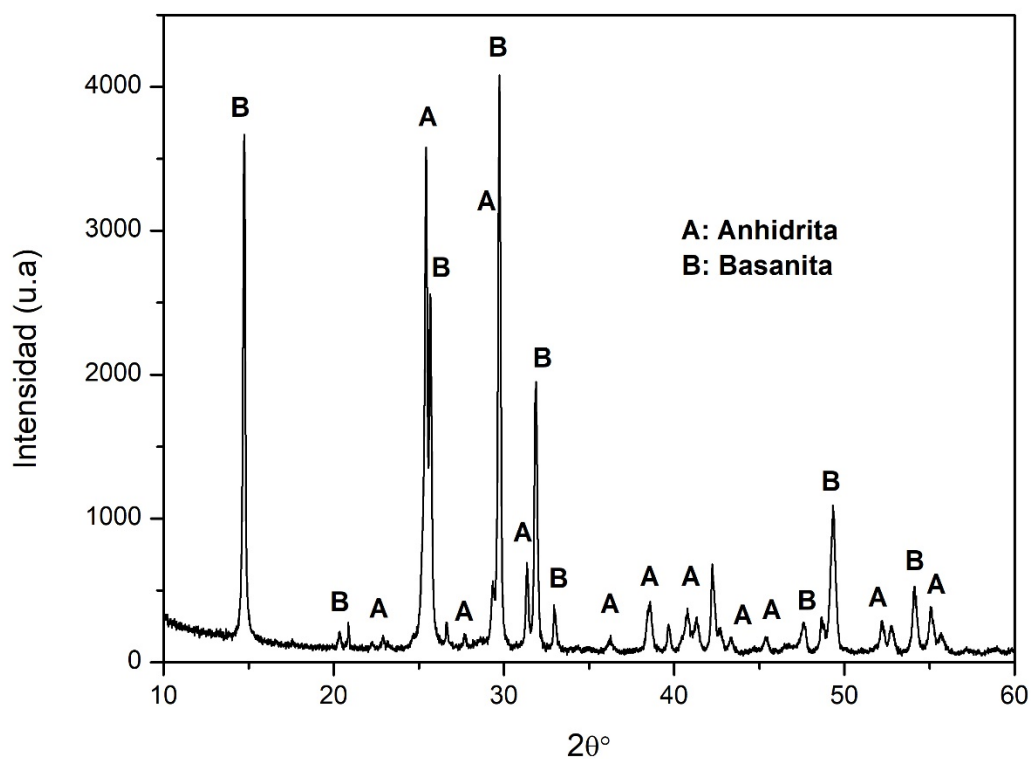


Figura 4.11. Patrón de difracción de rayos X de la muestra FYOS. Se han identificado las principales reflexiones, **A:** Anhidrita(CaSO_4)(PDF:00-006-0226) y **B:** Basanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) (PDF: 00-041-0224).

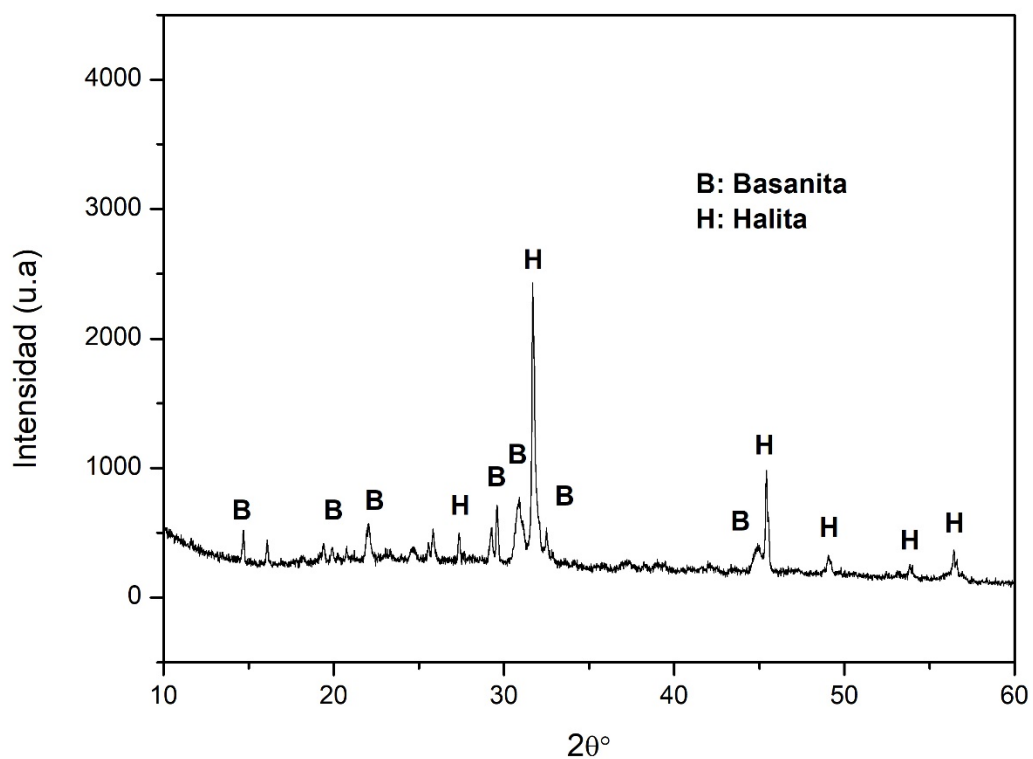


Figura 4.12. Patrón de difracción de rayos X de la muestra FYOL. Se han identificado las principales reflexiones, **B:** Basanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) (PDF: 00-041-0224) y **H:** Halita (NaCl) (PDF: 00-005-0628).

4.4.3. Fosfoyeso con residuo de la industria del aluminio y su caracterización físico-química.

Los patrones de difracción de rayos X de los subproductos obtenidos del tratamiento del fosfoyeso con el residuo líquido de la industria del aluminio están representados en la Figura 4.13. Puede verse que las reflexiones principales asociadas a la fase sólida, etiquetada FYAS, se corresponden a la katoita ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$) y la tenardita (Na_2SO_4), de acuerdo con lo esperado según la Ecuación 4.2. Cabe señalar que no se detecta yeso residual, lo que hace suponer que la reacción asociada a este proceso es completa. El análisis composicional del producto FYAS mediante FRX (véase Tabla 4.1) revela la presencia de Ca, Al, S y Na como componentes principales, en las proporciones molares relativas Ca:Al y Na:S propias de la katoita y la tenardita, respectivamente, lo que confirma que, efectivamente, la reacción es completa.

La katoita está incluida en un grupo de minerales conocido como hidrogrosularia (un hidogranate) $(\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}; 0 < y < 3)$, donde el grupo $[\text{SiO}_4]^{4-}$ es sustituido en su estructura total o parcialmente por $[(\text{OH})_4]^{4-}$. Su fórmula se puede representar de forma general $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$; cuando $0 < x < 1,5$ se llama hibsichita y cuando $1,5 < x < 3$ se llama katoita [7,8].

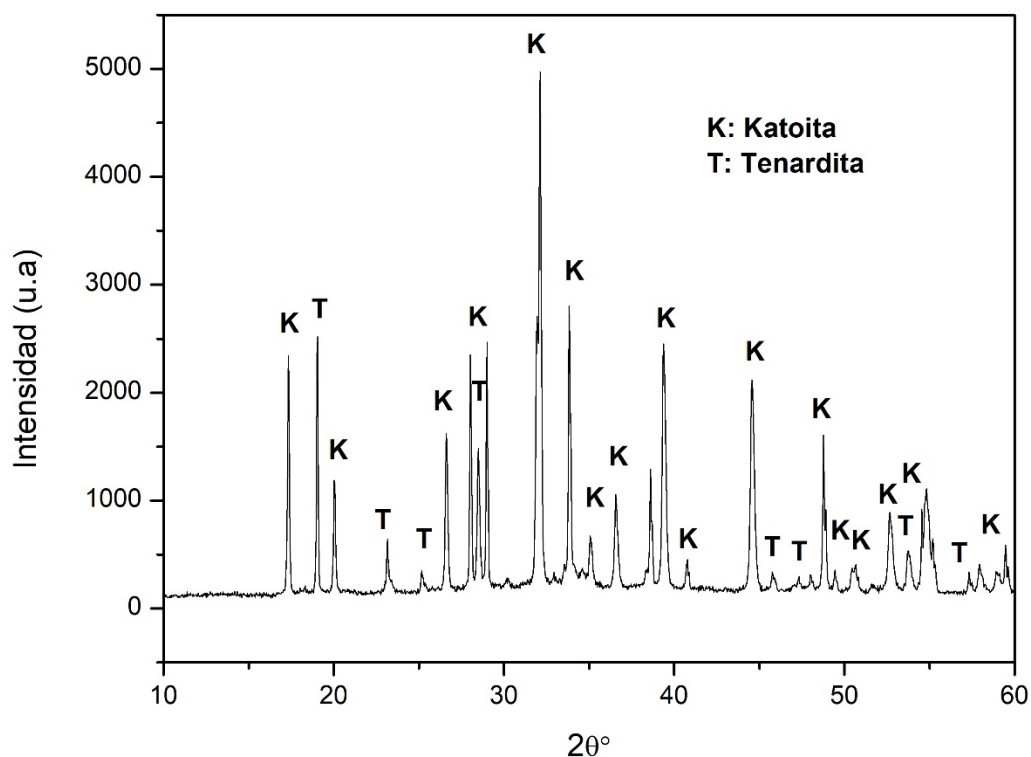


Figura 4.13. Patrón de difracción de rayos X de la muestra FYAS. Se identifican las principales reflexiones, **K**: Katoita ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$) (PDF: 00-002-1124) y **T**: Tenardita (Na_2SO_4) (PDF: 01-074-2036).

La tenardita es muy soluble en agua y, en condiciones ambientales, se ha realizado un suave enjuague con agua pura destilada para conseguir una completa separación de la tenardita y katoita. La muestra lavada se etiquetó como FYAL (véase Figura 4.14). Se puede observar sólo la reflexión de la fase cristalina de la katoita sintetizada ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$).

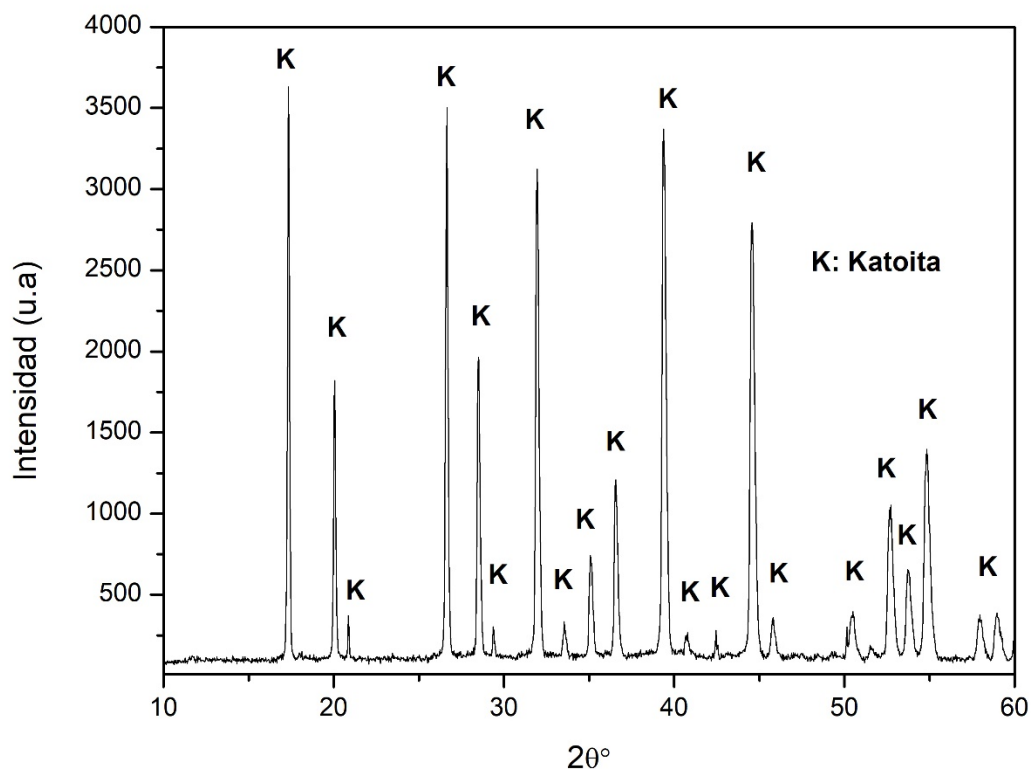


Figura 4.14. Patrón de difracción de rayos X de la muestra FYAL. Se identifica la principal reflexión, **K**: Katoita ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$) (PDF: 00-002-1124).

La composición química Tabla 4.1 de la muestra, obtenida por FRX, todavía indica la presencia de un 5,3% tenardita, lo que indica que los lavados no han sido suficientes.

Tabla 4.1. Elementos principales de las muestras FYAS y FYAL obtenidas a lo largo del procedimiento experimental. L.O.I.: Pérdida por ignición a 1000 °C; n.d.: no detectado.

Elementos mayoritarios (%)	FYAS	FYAL
CaO	21±1	47,5±0,7
Al ₂ O ₃	12,7±0,2	18,9±0,3
SO ₃	27±2	5±2
Na ₂ O	20,5±0,7	0,3±0,1
SiO ₂	1,81±0,02	1,2±0,2
P ₂ O ₅	0,38±0,01	0,6±0,1
K ₂ O	0,02±0,01	nd
Fe ₂ O ₃	nd	0,9±0,4
LOI	16,4±0,2	25,8±0,4
Fracción molar Ca:Al	1,51	
Fracción molar Ca:S	1,11	
Fracción molar Na:S	1,96	

El TGA Figura 4.15 ha confirmado que se produjo una pérdida de peso del 12% entre 250 ° C y 400 ° C, que se puede explicar en términos de la deshidratación de katoita en dos pasos [9]. No se ha detectado ninguna otra pérdida sustancial de peso en el TGA.

Con respecto a la cuantificación de las fases cristalinas presente en la muestra FYAS, se ha visto que la caída en peso de un 12% de la muestra e atribuida a la deshidratación de katoita. Se puede observar que esa cantidad de agua corresponde estequiométricamente a 11,3% en peso de Al₂O₃ y 18,7% en peso de CaO de la katoita.

Por lo tanto, el Al₂O₃ y CaO identificados tabla 4.3 forman exclusivamente katoita. Sólo hay un pequeño exceso de CaO y Al₂O₃ que indica la presencia de concentraciones menores de otros minerales de Ca-Al o compuestos amorfos.

En base a estos resultados y considerando los contenidos Na y S, que presenta la muestra FYAS se puede describir como aproximadamente 45% en peso de katoita, 45% en peso de tenardita, y 10% en peso de amorfo o fases cristalinas menores.

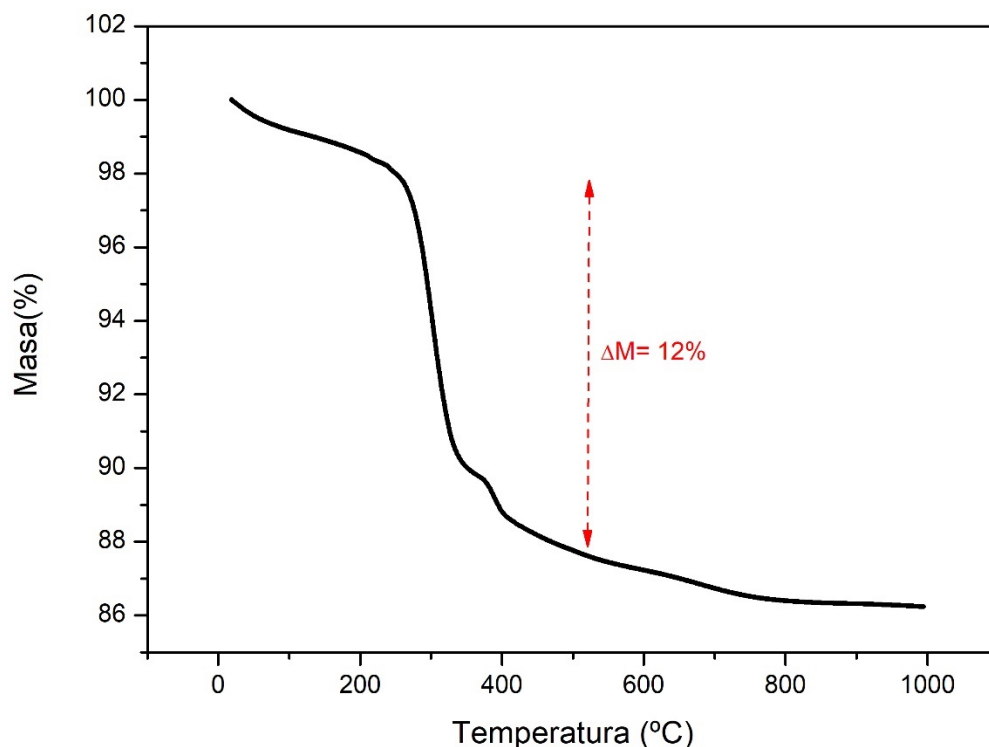


Figura 4.15. TGA de la muestra FYAS.

La morfología de la tenardita y katoita presente en la muestra FYA se ha observado por SEM. En la Figura 4.16 A, B, C, D, se pueden ver cristales de katoita de tamaño micrométrico con hábito octaédrico [10,11].

Además, también se pueden identificar los cristales alargados de la thenardita (véase Figura 4.16 C), identificados mediante el análisis químico a partir del espectro de EDS Figura 4.17 E, que indica como elementos mayoritarios, Na y S.

CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA DEL TRATAMIENTO QUÍMICO Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SUBPRODUCTOS OBTENIDOS.

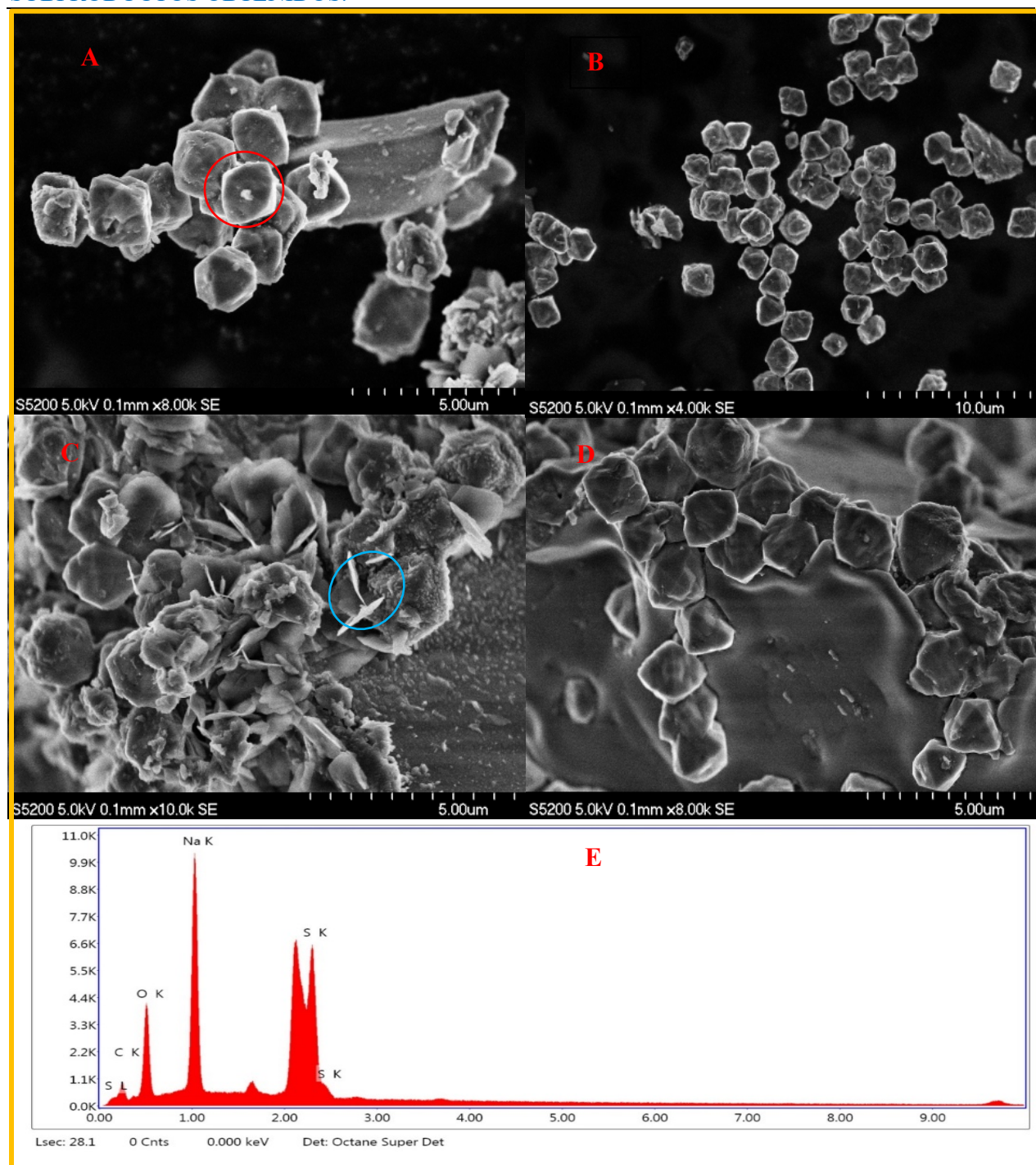


Figura 4.16. Morfología de cristales de katoita (A, B, C, D) y tenardita (C). Análisis químico por EDS de la tenardita (E).

4.5. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] C. Cárdenas-Escudero, V. Morales-Flórez, R. Pérez-López, A. Santos, L. Esquivias, *Procedure to use phosphogypsum industrial waste for mineral CO₂ sequestration*, J. Hazard. Mater. 196 (2011) 431–435.
- [2] M. Contreras, R. Pérez-López, M. Gázquez, V. Morales-Flórez, A. Santos, L. Esquivias, J.P. Bolivar, *Fractionation and fluxes of metals and radionuclides during the recycling process of phosphogypsum wastes applied to mineral CO₂ sequestration*, Waste Manag. 45 (2015) 412–419.
- [3] I. Romero-Hermida, V. Morales-Flórez, A. Santos, A. Villena, L. Esquivias, *Technological proposals for recycling industrial wastes for environmental applications*, Minerals. 4 (2014) 746–757.
- [4] I. Romero-Hermida, A. Santos, R. Pérez-López, R. García Tenorio, L. Esquivias, V. Morales-Flórez, *New method for carbon dioxide mineralization based on phosphogypsum and aluminium-rich industrial wastes resulting in valuable carbonated by-products*, J. CO₂ Util. 18 (2017) 15–22.
- [5] P. Bharmoria, P. S. Gehlot, H. Gupta, A. Kumar, *Temperature-Dependent Solubility Transition of Na₂SO₄ in Water and the Effect of NaCl Therein: Solution Structures and Salt Water Dynamics*, J. Phys. Chem. B. 118 (2014) 12734–12742.
- [6] B. Lubelli, *Sodium chloride damage to porous building materials*, PhD tesis (2006) Politecnico di Milano Italy.
- [7] B. Dilnesa, B. Lothenbach, G. Renaudin, A. Wichser, D. Kulik, *Synthesis and characterization of hydrogarnet Ca₃(Al_xFe_{1-x})₂(SiO₄)_y(OH)₄(3-y)*, Cem. Concr. Res. 59 (2014) 96–111.
- [8] H. Pollmann, *Calcium aluminate cements – raw materials, differences, hydration and properties*, Rev. Mineral. Geochem. 74 (2012) 1–82,
- [9] J.M. Rivas-Mercury, P. Pena, A.H. de Aza, X. Turrillas, *Dehydration of Ca₃Al₂(SiO₄)_y(OH)₄(3-y) (0 < y < 0.176) studied by neutron thermodiffractometry*, J. Eur. Ceram. Soc. 28 (2008) 1737–1748.
- [10] A. Fogg, A. Freij, A. Oliveira, A. Rohl, M. Ogden, G. Parkinson, *Morphological control of Ca₃Al₂(OH)₁₂*, J. Cryst. Growth 234 (2002) 255–262.
- [11] K. Kyritsis, N. Meller, C. Hall, *Chemistry and morphology of hydrogarnets formed in cement-based CASH hydroceramics cured at 200°C–350 °C*, J. Am. Ceram. Soc. 92 (2009) 1105–1111.

Capítulo 5 . MINERALIZACIÓN DEL DIÓXIDO DE CARBONO A PARTIR DE LOS RESIDUOS DE LA INDUSTRIA DEL ALUMUNIO.

5.1. INTRODUCCIÓN.

Una vez sintetizada la katoita ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$), etiquetada FYAS, se evalúa su potencial como agente secuestrante de CO_2 . Para ello se calcula su rendimiento mediante dos métodos: por burbujeo de un flujo de CO_2 en medio acuoso y por meteorización. Además, se realiza un estudio del balance de masa y de los factores de transferencia para las principales especies químicas implicadas en las etapas de disolución y carbonatación del proceso (Al_2O_3 , Na_2O , SO_3 y CaO). Finalmente, se determina el flujo y el balance de elementos tóxicos y radiactivos que circulan a lo largo de ambas etapas con objeto de analizar y cuantificar las entradas, salidas y posibles puntos de acumulación en el proceso.

5.2. CARBONATACIÓN DEL RESIDUO.

5.2.1. Mediante burbujeo.

En el siguiente experimento se burbujea CO_2 (1 bar, $20 \text{ cm}^3/\text{s}$) en 50 mL de residuo líquido caústico en un reactor, durante 10 minutos a presión y temperatura ambiente bajo agitación magnética. A continuación, la muestra se deja reposar durante toda la noche en la solución, rica en CO_2 . Luego, se seca el sólido precipitado en una estufa a 80°C , y se analiza mediante difracción de rayos X. La muestra obtenida se etiqueta Ab.

En su patrón de DRX (véase Figura 5.1) se identifican las reflexiones del óxido de aluminio sodio hidratado y carbonato de sodio. La primera de estas fases (óxido estable) proviene del proceso de secado de la muestra que puede hidratarse al contacto con la humedad ambiental, y la segunda fase proviene de la reacción química entre el hidróxido de sodio y el CO_2 burbujeado.

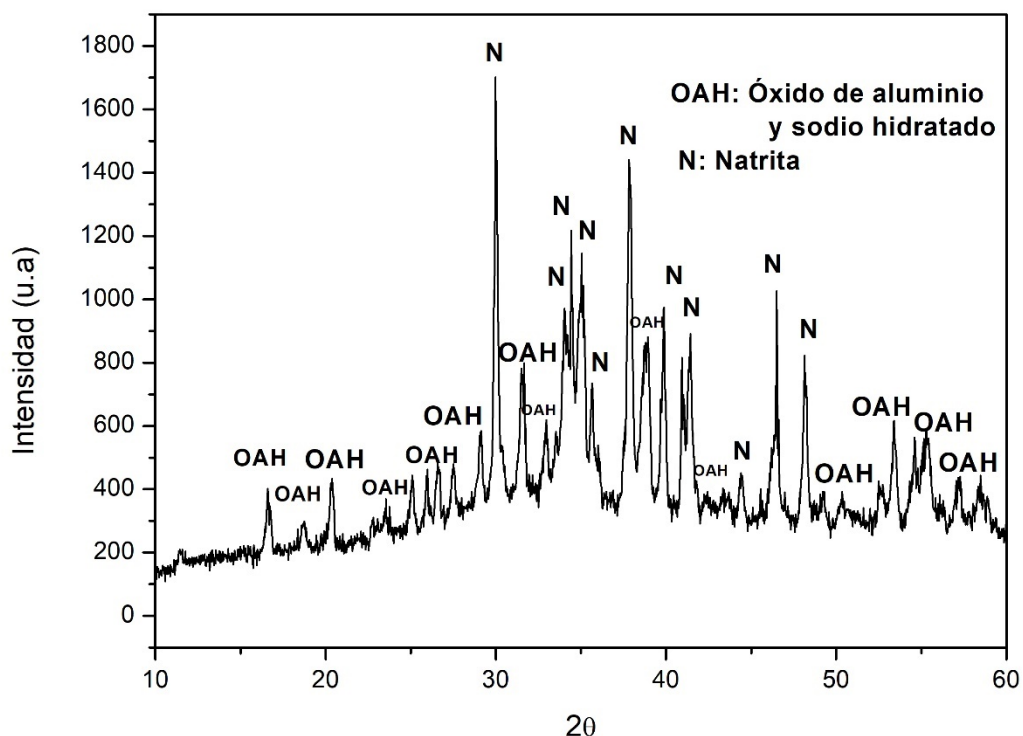


Figura 5.1. Patrón de difracción de rayos X de la muestra (Ab). Se ha identificado las principales reflexiones: **OAH**: Óxido de aluminio y sodio hidratado ($\text{NaAlO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) (PDF: 00-044-0430) y **N**: Natrita (Na_2CO_3) (PDF: 01-018-1208).

5.2.2. Mediante meteorización.

Los experimentos de meteorización se llevan a cabo en lechos a pequeña escala [1]. La carbonatación tiene lugar durante el secado de la muestra en condiciones atmosféricas. Se deposita, sobre una superficie plana de $20 \times 20 \text{ cm}^2$, una capa de 0,13 cm de espesor (aproximadamente, 50 mL) del residuo líquido cáustico AS, para que reaccione con el CO_2 atmosférico. Se toman muestras a intervalos de 2 meses para su análisis mediante difracción de

rayos X. Se presenta la muestra obtenida tras cuatro meses de exposición al aire, etiquetada como (Am).

El patrón de difracción de rayos X (véase Figura 5.2) muestra exclusivamente los picos característicos del carbonato de sodio hidratado y gibssita, lo que indica que el proceso de meteorización es completo. La hidratación se debe al contacto de la muestra con la humedad ambiental durante el secado.

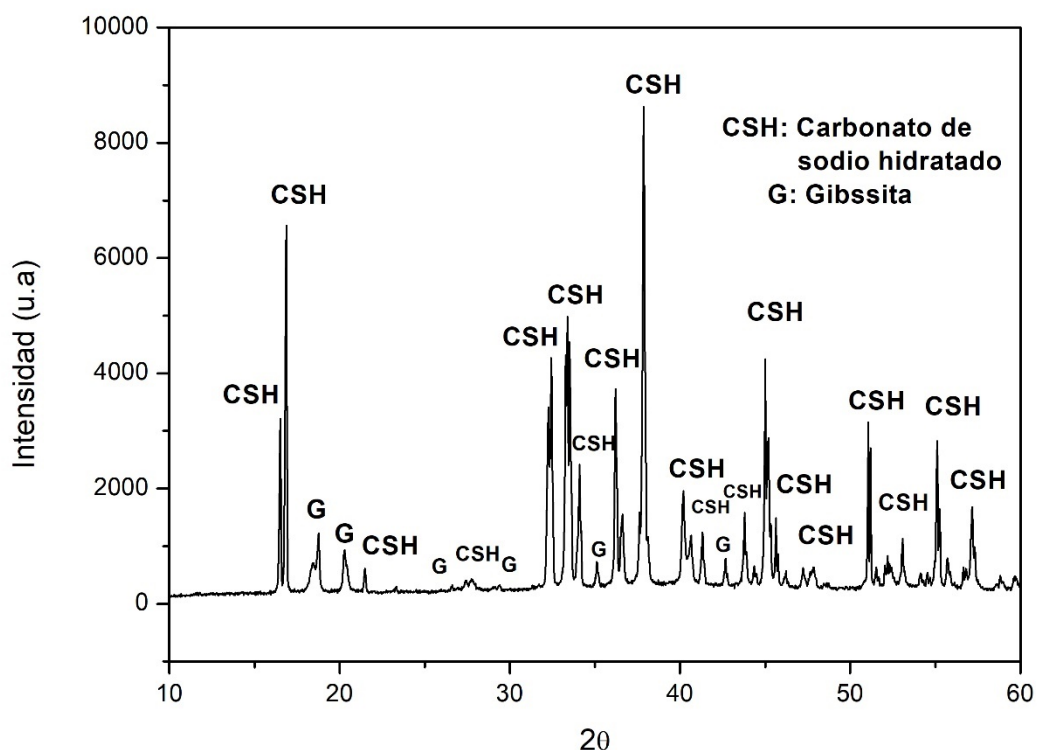


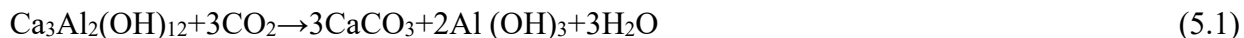
Figura 5.2. Patrón de difracción de rayos X de la muestra (Am). Se han indentificado las principales reflexiones, **CSH**: Carbonato de sodio hidratado ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (PDF: 00-070-0845) y **G**: Gibssita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (PDF:00-029-0041).

Aunque tanto por burbujeo como por meteorización la muestra se carbonata totalmente produciendo carbonato de sodio, esta muestra se ha descartado como agente secuestrante de CO₂ debido a la alta solubilidad de carbonato de sodio (210 g/l) en comparación con otros carbonatos, como, por ejemplo, el carbonato de calcio (0,014 g/l) a temperatura y presión ambientales, lo que no garantiza la fijación permanente del CO₂.

5.3. CARBONATACIÓN DEL AGENTE SECUESTRANTE (Katoita).

5.3.1. Mediante burbujeo.

Se dispersan 2 g de la muestra FYAS en 40 mL de agua destilada [2,3]. La mezcla obtenida se somete, en un reactor a temperatura ambiente, a un flujo continuo de CO₂ puro (~1 bar, 20 cm³/s) bajo agitación magnética, durante 90 min. La muestra se carbonata según la siguiente reacción:



de la que resulta una nueva suspensión sólido-líquido cuyas fases se separan por centrifugado (3000 rpm, 5 min). La fase sólida se etiqueta FYAB y la fase líquida, FYABL (véase esquema del proceso seguido en la Figura 5.3). La reproducibilidad del experimento se verifica varias veces. El pH durante el proceso disminuye monótonamente desde 12,8 estabilizándose 6,7 al cabo de 110 min (véase Figura 5.4).

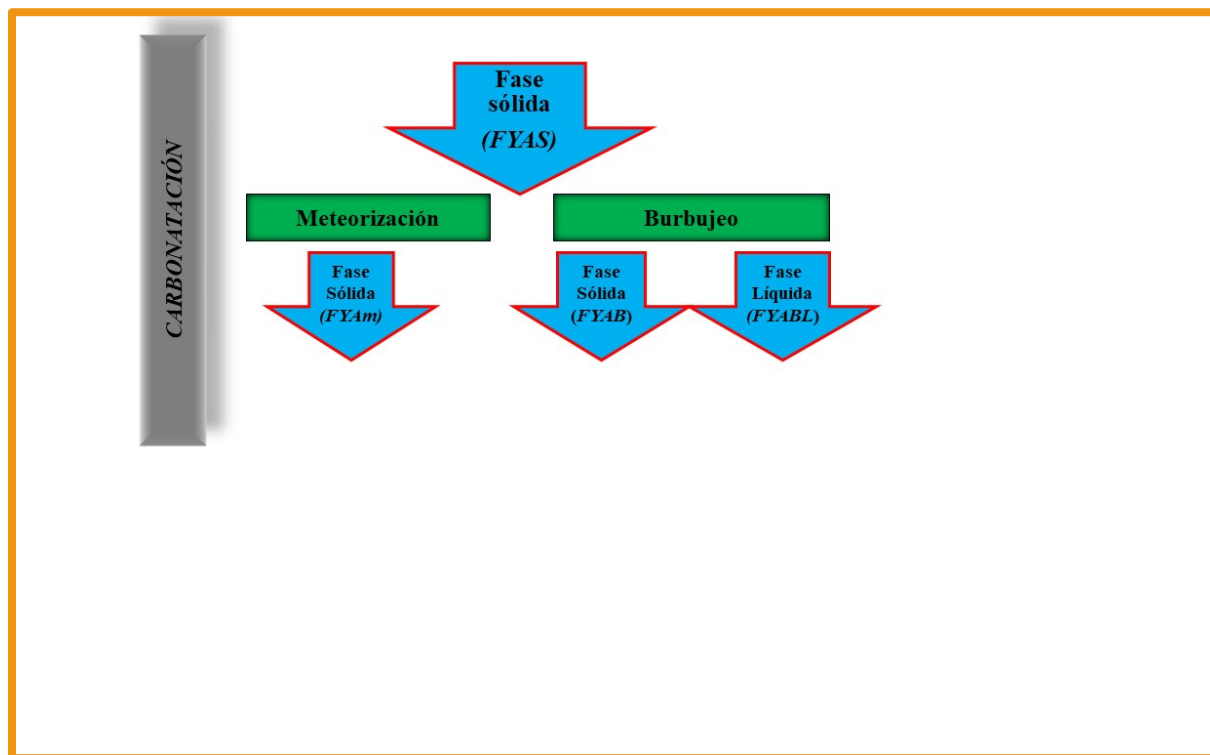


Figura 5.3. Esquema del proceso de carbonatación mediante burbujeo.

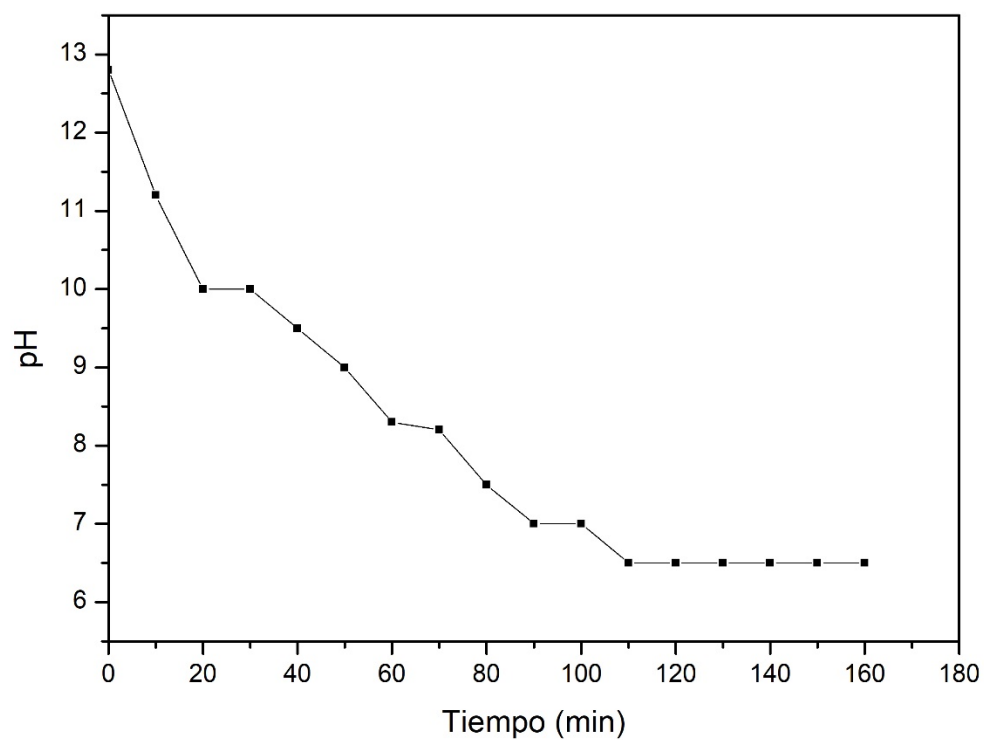


Figura 5.4. *Variación del pH frente al tiempo durante la reacción de carbonatación por burbujeo.*

5.3.2 Mediante meteorización.

Se extienden 11 g de la muestra FYAS sobre una superficie plana 20x20 cm² (véase Figura 5.5). Los lechos formados, de 0,5 cm de espesor, se hidratan cada 15 días con 20 mL de agua destilada tras previamente retirar una muestra para sus análisis por difracción de rayos X y termogravimetría. Se muestran los resultados tras dos meses de meteorización. Esta muestra se etiqueta FYAm.



Figura 5.5. *Experimento de carbonatación por meteorización.*

5.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS SUBPRODUCTOS OBTENIDOS

5.4.1. Mediante burbujeo.

La densidad del sobrenadante FYABL es $1,0 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$. Del análisis mediante ICP-MS resulta que contiene una cantidad considerable de S ($[\text{S}] = 1,200 \pm 0,006 \text{ g/L}$) y Na ($[\text{Na}] = 0,763 \pm 0,008 \text{ g/L}$) que provienen de la tenardita, muy soluble en agua, que ha contaminado a la katoita FYAS.

También presenta un bajo contenido de Al y Ca ($[Al] = 6,2 \pm 0,3$ mg/L; $[Ca] = 0,227 \pm 0,006$ g/L).

En el patrón DRX de la muestra FYAB (véase Figura 5.5) se puede observar que la fase cristalina que presenta es, casi exclusivamente, calcita ($CaCO_3$), aunque quedan impurezas de cuarzo proveniente del fosfoyeso FY. No se observa la presencia de tenardita lo que confirma su disolución completa durante el proceso de carbonatación (pH 6,7). Sin embargo, el análisis FRX (véase Tabla 5.1) revela la presencia de contenidos sustanciales de ciertas especies químicas, que no se detectan en DRX, por lo que se asume su carácter amorfo. Estas contienen principalmente, Al y S y, en menor medida, Na.

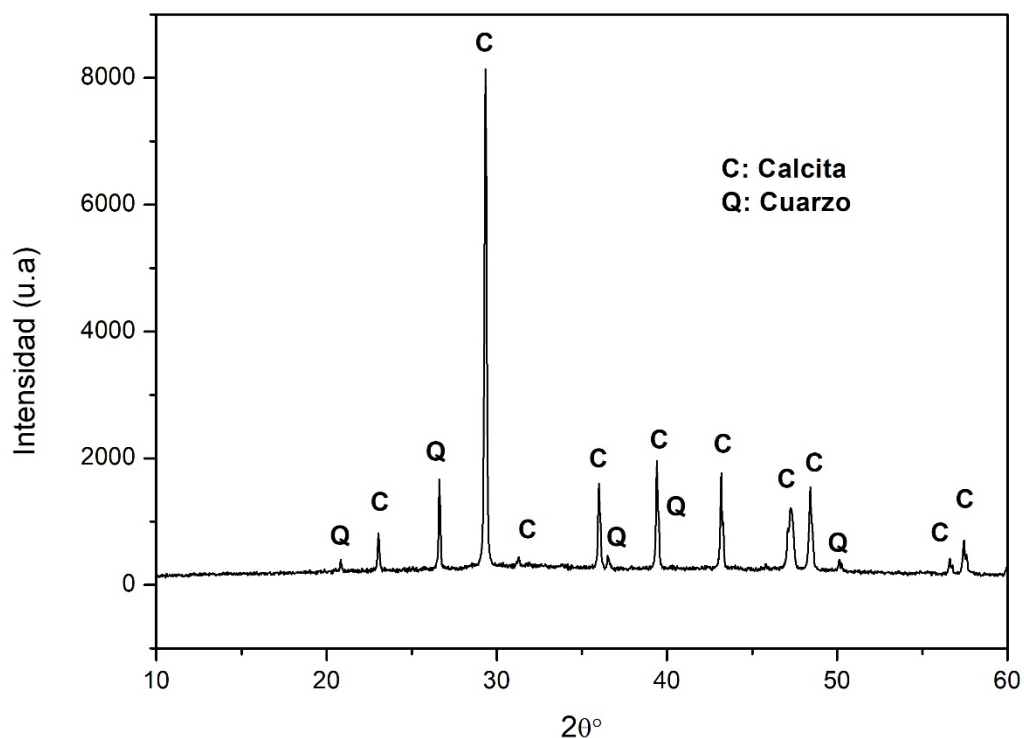


Figura 5.6. Patrón de difracción de rayos X de la muestra FYAB. Se han identificado las principales reflexiones, **C**: calcita ($CaCO_3$) (PDF:01-083-1762) y **Q**: Cuarzo (SiO_2) (PDF:01-079-1906).

Tabla 5.1. Elementos principales de la muestra FYAB. L.O.I.: Pérdida por ignición a 1000 °C.

Elementos mayoritarios (%)	FYAB
CaO	32±2
Al ₂ O ₃	14,5±0,3
SO ₃	14,4±0,9
Na ₂ O	2,29±0,08
SiO ₂	2,66±0,03
P ₂ O ₅	0,47±0,01
K ₂ O	0,03±0,01
Fe ₂ O ₃	0,01±0,01
LOI	33±1
Radio Molar Ca:Al	2,01
Radio Molar Ca:S	3,43
Radio Molar Na:S	0,41

Para resolver la presencia de fases amorfas en la muestra FYAB, ésta se somete a un proceso de calentamiento hasta 800°C durante 2 horas y después se analiza por DRX, etiquetándose FYABC (véase Figura 5.6). La muestra calentada contiene sulfatos cristalinos y óxidos de Ca, Al y Na, confirmando entonces la presencia de Al, Na y S como fases amorfas en la muestra FYAB.

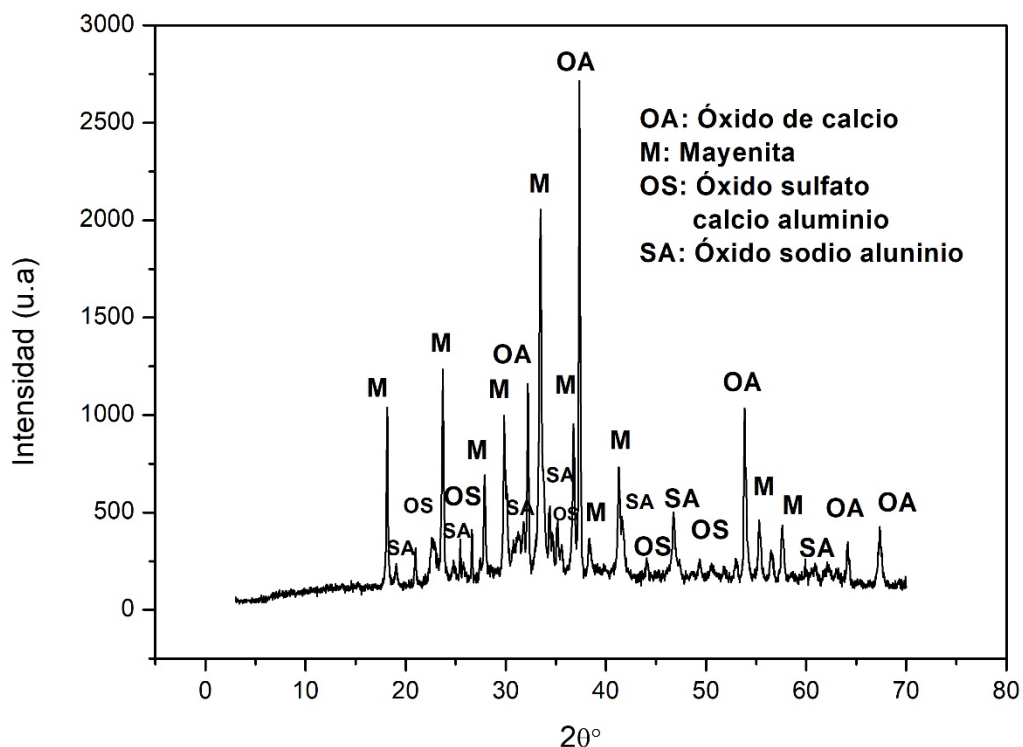


Figura 5.7. Patrón de difracción de la muestra FYABC calentada a 800 °C. **OA:** Óxido de calcio (CaO) (PDF: 00-043-1001); **SA:** Óxido sodio aluminio (NaAlO_2) (PDF: 00-033-1200); **M:** Mayenita ($\text{Al}_{14}\text{Ca}_{12}\text{O}_{33}$) (PDF: 00-009-0413); **OS:** Óxido sulfato de calcio aluminio ($\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$) (PDF: 00-042-1478).

El termograma TGA de la muestra FYAB (véase Figura 5.7) presenta tres escalones de pérdida de peso. Primero una pérdida suave de peso del 13%, centrado en 200 °C, que se corresponde a la deshidratación de fases amorfas hidratadas que contienen principalmente Al, S y, posiblemente, algo de Ca. El segundo, entre 400°C y 600°C, se asocia a la posible descarbonatación de carbonatos pobremente cristalizados o polimorfos de CaCO_3 , apenas detectados, como vaterita o aragonito. La presencia de estos carbonatos se observa en otras muestras tomadas de la misma serie FYAB, y se etiquetan FYABs, en las que la vaterita está claramente identificada en el patrón DRX (véase Figura 5.8).

Finalmente, la pérdida de peso a 700° C se debe a la descarbonatación de la calcita, también observada en el difractograma. En resumen, existe una pérdida de peso del 20% que se debe a la liberación de CO₂ de los carbonatos dentro de un total de 33%, totalmente de acuerdo con la pérdida de ignición (LOI) del experimento de FRX.

Las cantidades de H₂O y CO₂ liberadas en el análisis TGA (13% y 20%, respectivamente (véase Figura 5.7) y la estequiometría de la reacción de carbonatación propuesta para la katoita (Ecuación 5.1), indican que toda el agua liberada podría provenir del hidróxido de aluminio amorfo.

Por otro lado, en la muestra de FYAB se observa la presencia casi exclusiva de calcita. La ausencia de otras fases cristalinas ricas en Ca (como la katoita) sugiere una buena eficacia de secuestro de carbono. Además, la pérdida de peso debido al CO₂ corresponde a una carbonatación del 80% del contenido total de CaO.

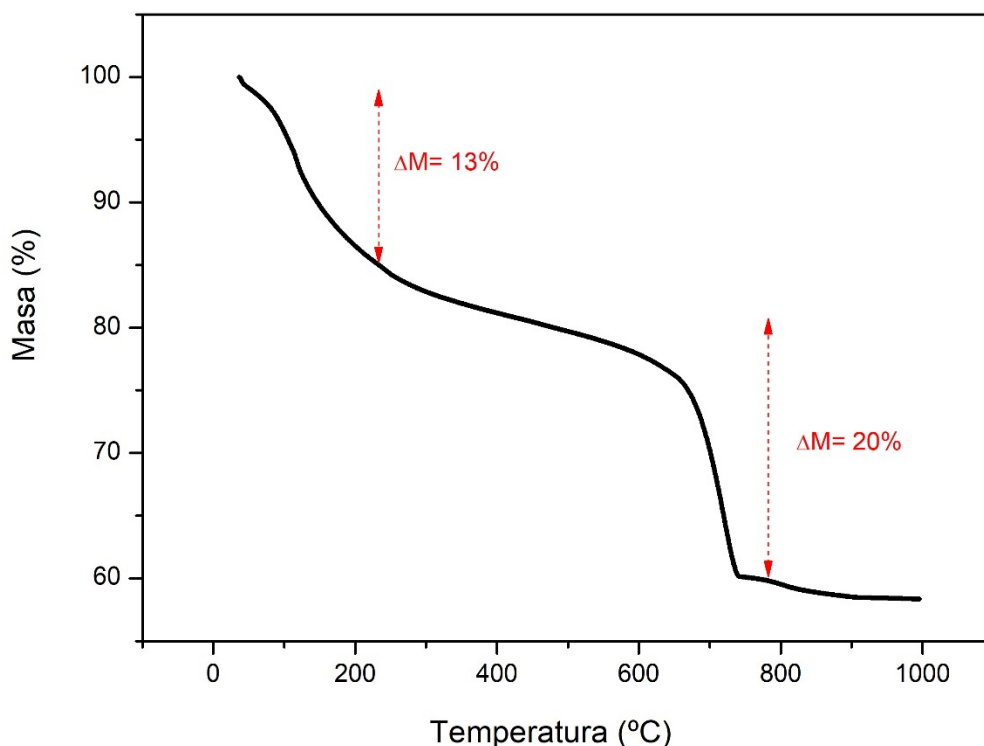


Figura 5.8. TGA de la muestra FYAB.

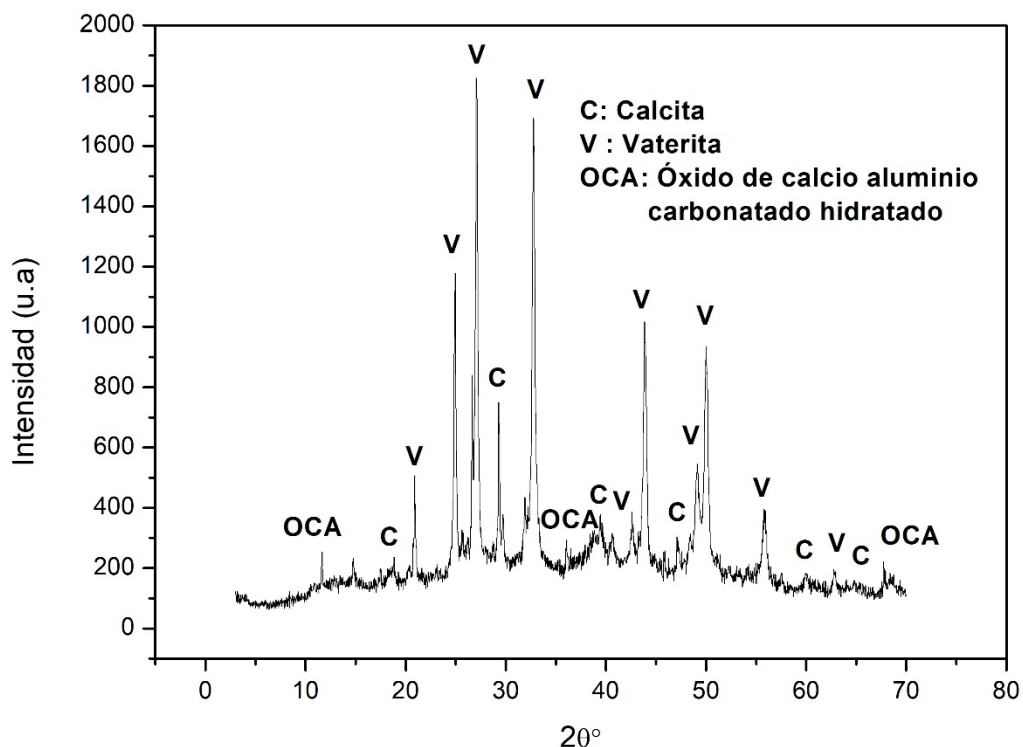


Figura 5.9. Patrón de difracción de rayos X de la muestra FYABs. Se han identificado las principales reflexiones, **C**: Calcita (CaCO_3) (PDF:01-084-1271), **V**: Vaterita (CaCO_3) (PDF: 00-025-0127) y **OCA**: Óxido de calcio aluminio hidratado ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{CO}_9 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) (PDF: PDF: 00-014-0083).

La cantidad de CO_2 capturado se evalúa mediante la eficiencia de carbonatación (C_E) [4] que se define como la relación entre la cantidad de carbonato formada (X_{exp}) y la cantidad de carbonato que podría formarse (X_{teo}) con todo el Ca que contiene la katoita. La eficiencia de carbonatación se expresa como:

$$C_E (\%) = \left(\frac{X_{exp}}{X_{teo}} \right) \cdot 100 \quad (5.2)$$

Mediante el método de carbonatación simple en condiciones ambientales se alcanza una eficiencia de carbonatación (C_E) del 80%. Extendido el tiempo de carbonatación, no se mejora sustancialmente la eficiencia.

La calcita cristaliza en el sistema trigonal, y puede presentarse en forma de escalenoedro, en formas poliédricas, alargadas, incluso hexagonales [5-7]. La muestra FYAB observada mediante SEM (véase Figura 5.9 C y D) muestra un cristal poliédrico de tamaño $\sim 1,2 \mu\text{m}$. También se observa la presencia de aglomerados de calcita de tamaño $\sim 2\text{-}3 \mu\text{m}$ (véase Figura 5.9 A y B). La forma que presenta esos cristales de calcita puede atribuirse a la presencia de impurezas durante el proceso de cristalización y puede afectar el crecimiento del cristal y la solubilidad de la fase [8].

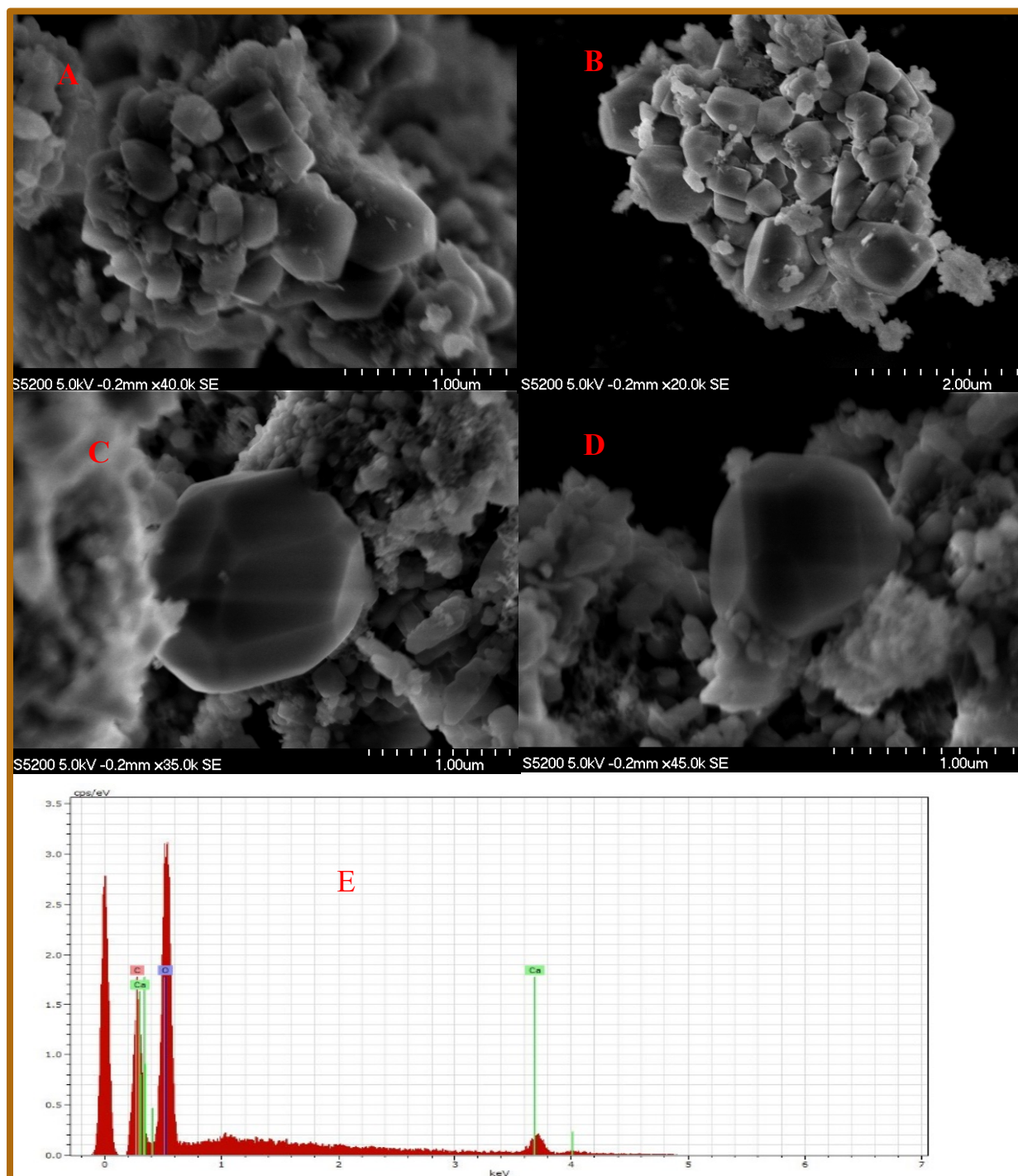


Figura 5.10. Imágenes obtenidas mediante SEM de la muestra.

5.4.2. Mediante meteorización.

El patrón de DRX de la muestra FYAm (véase Figura 5.10) presenta los picos de calcita también de tenardita en una cantidad residual, al igual que de bayerita (hidróxido de aluminio).

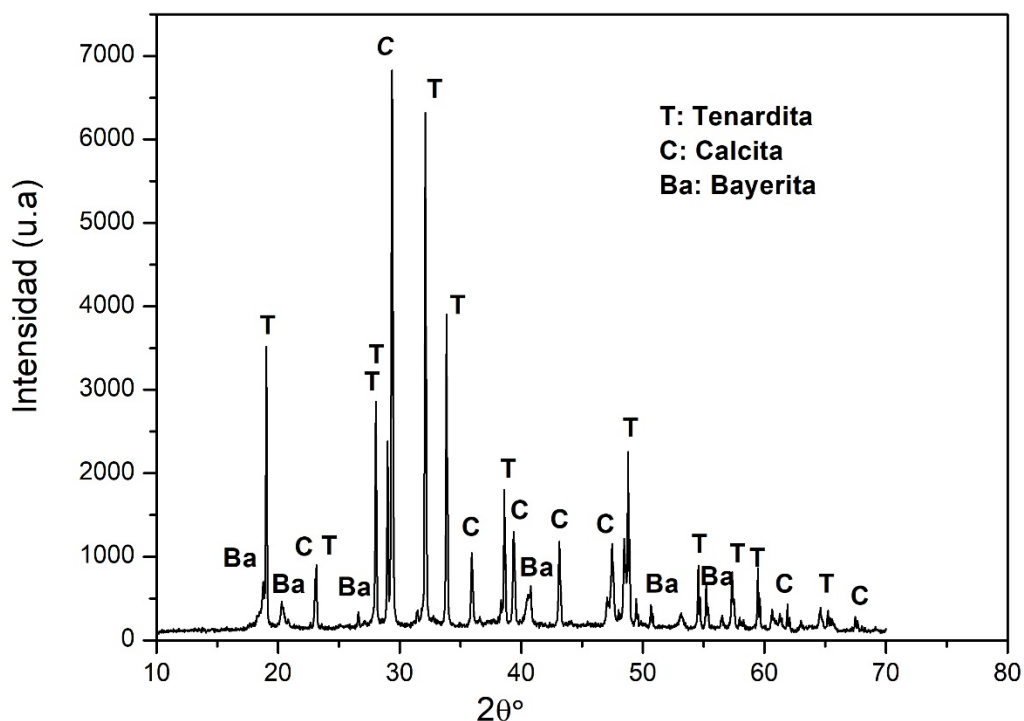


Figura 5.11. Patrón de difracción de rayos X de la muestra FYAm. Se han identificado las principales reflexiones, **T**: Tenardita (Na_2SO_4) (PDF: 01-074-2036), **C**: Calcita (CaCO_3) (PDF: 01-084-1271) y **Ba**: Bayerita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (PDF: 01-074-1119).

Su termograma de TGA (véase Figura 5.11) indica una pérdida de peso del 11%, entre 200 °C a 250 °C, debida a la deshidratación de la bayerita, a 700 °C, del 24%, correspondiente a la liberación de CO₂ de la calcita. Este resultado confirma que, mediante meteorización, se consigue carbonatar el 100% de la katoita, (véase Ecuación 5.1). Conviene señalar que, mediante este método, resulta un C_E del 100%. La baja superficie específica de la muestra FYA que resulta de la fisisorción de nitrógeno (0,32 m²/g), explica el largo tiempo requerido para completar la carbonatación [9].

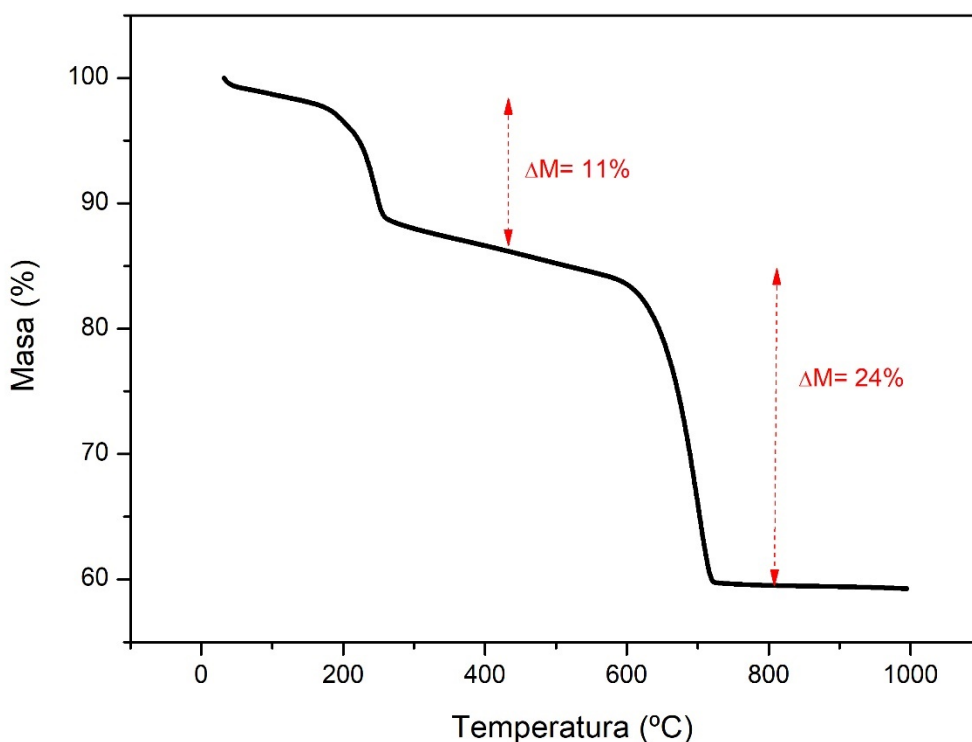


Figura 5.12. TGA de la muestra FYAm.

Finalmente, la tenardita se elimina por lavado con agua destilada. La eficacia de este lavado puede observarse en el patrón de difracción de esta muestra, etiquetada FYAm (lavada) (véase Figura 5.12).

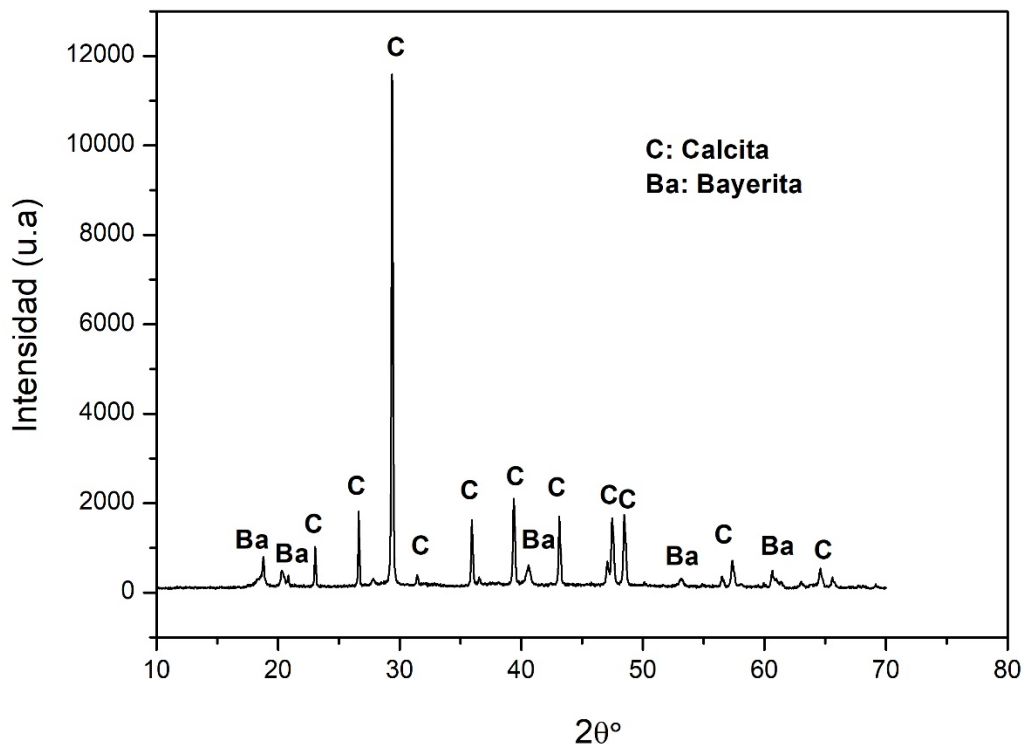


Figura 5.13. Patrón de difracción de rayos X de la muestra FYAm (lavada). Se han identificado las principales reflexiones, **C**: Calcita (CaCO_3) (PDF:01-084-1271) y **Ba**: Bayerita ($\text{Al}(\text{HO})_2$) (PDF: 01-074-1119).

5.5. BALANCE DE MASA Y FACTORES DE TRANSFERENCIA.

Los resultados de este apartado aportan datos relevantes para el diseño, control, optimización y evaluación económica del proceso químico propuesto. Así, se hace una descripción general en términos del balance de masa de las principales etapas del proceso: disolución, explicado en el capítulo anterior (véase Sección 4.2.4) y carbonatación (véase Sección 5.2.1), se analizan los factores de transferencia de las distintas especies químicas a lo largo de ambas etapas, se señalan las discrepancias respecto a los valores esperados.

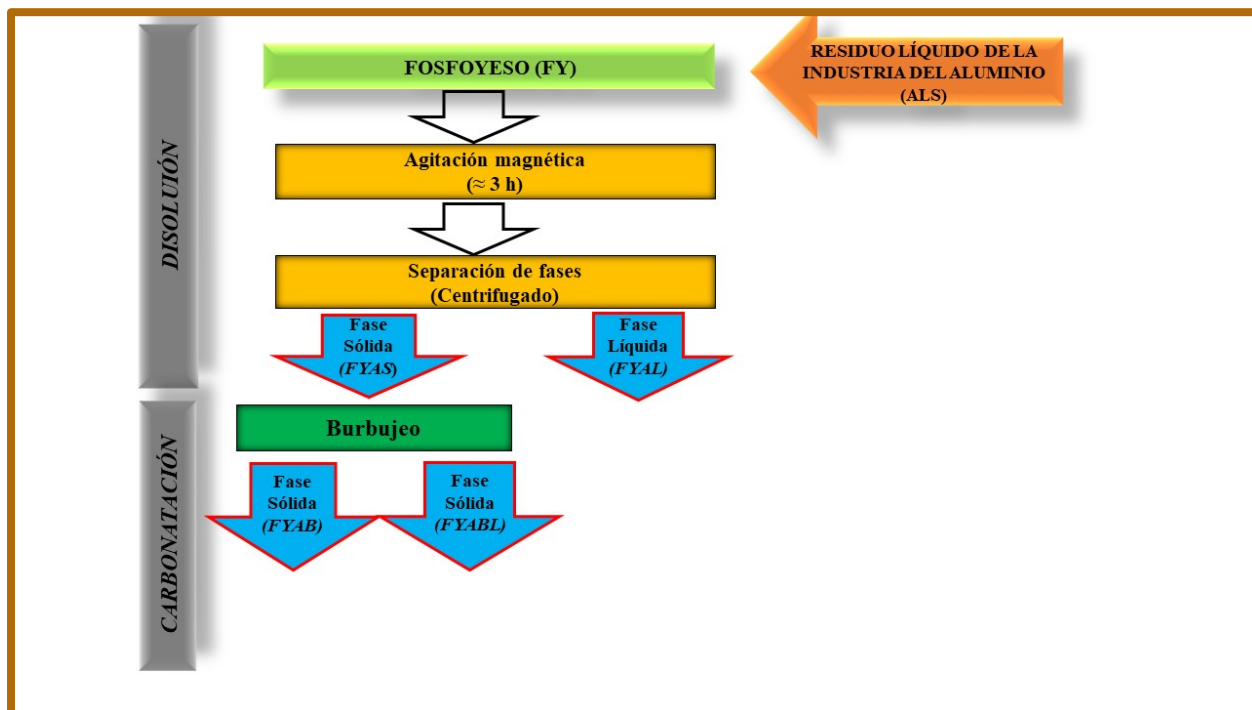


Figura 5.14. Esquema general del proceso químico. Se divide en dos etapas: disolución y carbonatación.

Para estudiar la partición de elementos durante los procesos de disolución y carbonatación, se definen unos factores de transferencias (η_i) que indican la fracción de cada elemento que permanece en cada uno de los productos de las reacciones respecto del valor inicial de entrada. Vienen dados por la siguiente expresión:

$$\eta_i(\%) = \left(\frac{C_{Pi} \cdot f_{Pi}}{\sum C_{Ri} \cdot f_{Ri}} \right) \cdot 100 \quad (5.3)$$

donde C_{Pi} y C_{Ri} son las concentraciones del elemento de interés en los productos y reactivos en cada reacción, f_{Pi} el factor de masa de cada reactivo, es decir la masa involucrada experimentalmente en la reacción para cada reactivo (Ri) o cada producto generado (Pi).

En la Tabla 5.2 se pueden ver las masas involucradas en cada proceso junto con los factores de transferencia (η) de las diferentes especies a lo largo del proceso, así como algunas estimaciones de las discrepancias respecto de los valores esperados.

En un experimento típico, 12,50 g de FY se disuelven en 25 mL del residuo alcalino (AIS) (33,00 g, densidad = 1,32 g/cm³).

La reacción produce 17,0 g de katoita FYAS, donde el 90% de CaO se transfiere del FY al FYAS. Esto es el objetivo final del proceso, ya que el CaO es la especie de secuestro de carbono químicamente activa. Hay que señalar que el Al₂O₃ también se transfiere casi por completo a la muestra FYAS.

Respecto a la calcita FYAB, el Na y S se eliminan casi por completo debido al proceso de carbonatación en fase acuosa, mientras que Al mantiene una presencia importante en el carbonato (aproximadamente el 60% de la transferencia).

Por otro lado, la alta transferencia (aproximadamente 80%) de CaO desde el FY hasta el carbonato final indica que se aprovecha la mayor parte del contenido de Ca en el FY para el secuestro de carbono.

Así, el proceso de carbonatación por burbujeo a escala industrial permitiría capturar 0,16 t de CO₂ por t de FY, atendiendo a los factores de transferencia de CaO, la eficiencia de carbonatación y un poder de fijación que se define como (la masa de CO₂ capturado/masa de FY necesaria para capturar ese CO₂) · 100), donde se obtiene un valor del 16%.

Este valor del poder de fijación es comparable o, incluso, más alto que los de las cenizas de los residuos sólidos municipales (2,3%), cenizas volantes (2,6%) o residuos de la fábrica de papel (21,8%) [10]. Por otra parte, con 1 t de FY se puede reciclar 2,6 t de residuos líquidos cáusticos derivados de la industria del aluminio, recuperando, aproximadamente, 1 t de Na₂SO₄.

Su aplicación a un caso real resulta bastante esperanzadora. Así, por Mt de FY acumulado en la balsa de Huelva (hay 80 Mt utilizables de un total de 120 Mt), sería posible obtener 73 Mt de

katoita, capturando aproximadamente 20 Mt de CO₂ y produciendo 94 Mt de material carbonatado. Además, considerando la estimación de 2,11 t de emisión CO₂ por cada tonelada de aluminio anodizado, 20 t de Al podrían ser anodizadas sin emisiones de CO₂ asociadas, reciclando la producción anual de residuos ricos en Al. Finalmente, se debe señalar que el proceso cae dentro del ámbito de la economía circular pues los materiales de partida son subproductos o desechos industriales.

Tabla 5.2. Balance de masa y factores de transferencia (η) de las especies químicas a lo largo del proceso. Las incertidumbres se dan como desviación estándar de la media. (Discr.) Significa valores absolutos de la discrepancia entre los valores totales. (*) Los datos masivos de los experimentos de carbonatación consideran la adición de agua desmineralizada (véase Sección 5.3 para más detalles). Las discrepancias de las especies carbonatadas solo están relacionadas con las especies contenidas en la muestra de FYAS, dado que FYAL se descartó. (-) Sin datos. Los dígitos en la primera columna están restringidos a la precisión mínima de cada serie de muestra.

Material de partida.	Masa total de la muestra(g).	Masa de las especies químicas presentes en las muestras (g)			
		Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SO ₃	CaO
FY	12,50	0,025 ± 0,001	(1,25 ± 0,01)10 ⁻³	5,75 ± 0,06	4,00 ± 0,06
AlS	33,00	2,44 ± 0,06	3,960 ± 0,005	-	-
Masa total	45,50	2,47 ± 0,06	3,961 ± 0,005	5,75 ± 0,06	4,00 ± 0,06
Proceso de disolución.					
FYAS	17,0	2,16 ± 0,03	3,5 ± 0,1	4,6 ± 0,3	3,6 ± 0,2
Factor de transferencia.		$\eta = 87 \%$	$\eta = 88 \%$	$\eta = 80 \%$	$\eta = 90 \%$
FYAL	26,80	0,88 ± 0,02	2,44 ± 0,04	1,98 ± 0,01	≤ 10 ⁻³
Masa total.	43,80	3,04±0,05	5,9±0,1	6,6±0,3	3,6±0,2
Discrepancia.	4%	23%	50%	14%	10%
Proceso de Carbonatación*.					
FYAB	9,80	1,43 ± 0,03	0,22 ± 0,01	1,42 ± 0,09	3,1 ± 0,2
Factor de tranferencia.		$\eta = 66 \%$	$\eta = 6 \%$	$\eta = 31 \%$	$\eta = 86 \%$
FYABL	297,12	(3,4 ± 0,1)10 ⁻³	1,97 ± 0,03	3,59 ± 0,04	0,09 ± 0,01
Masa total.	306,9	1,43±0,03	2,19±0,04	5,0±0,1	3,2±0,2
Discrepancia.	14%	34%	38%	13%	11%

5.6. ELEMENTOS TÓXICOS Y RADIOACTIVIDAD.

5.6.1. Elementos tóxicos. Flujo de elementos principales y trazas.

Los elementos tóxicos y otros elementos minoritarios se han analizado por ICP-MS cuyos resultados se presentan en la Tabla 5.3. La transferencia de los elementos trazas se calcula sobre la masa total de los precipitados sólidos en las etapas de disolución y carbonatación (productos FYAS y FYAB, respectivamente). Los porcentajes se calculan de acuerdo con la concentración inicial del FY de partida, sin considerar el aporte del residuo cáustico.

Como consideración general, se observa que los elementos Cr, Sr, Cd, Ba, Pb y Th se transfieren completamente del FY a FYAS, mientras que una parte sustancial de U se transfiere a la fase líquida FYAL de la etapa de disolución. Los contenidos de V y As en FYAS se pueden explicar considerando la contribución del residuo cáustico (factores de transferencia > 100%).

Como se puede observar en la Tabla 5.3, la transferencia de los elementos a través de la etapa de carbonatación es la esperada para este tipo de procedimientos [12,13]. De hecho, se puede ver que Sr, Cd, Ba y Th se transfieren casi por completo de FYAS a la fase sólida precipitada FYAB, y en menor medida, Cr, Pb y U. Sólo, V y As se reparten sustancialmente entre la fase sólida FYAB y la fase líquida FYABL.

Por lo tanto, se concluye que los elementos tóxicos presentes en el FY se transfieren a las fases sólidas precipitadas y finalmente quedan atrapados en la fase final del carbonato. Los elementos V y As del residuo cáustico se distribuyen casi por igual entre las fases sólida y líquidas de ambas etapas.

Es de destacar que, con el método propuesto, los contaminantes del residuo original FY se fijan en las fases menos solubles, especialmente en el carbonato final. Se mejora su fijación y evita su liberación al medio ambiente por disolución o lixiviación. Esto es lo que ocurre en su estado actual dentro de las balsas de fosfoyesos [14].

Tabla 5.3. Contenido de elementos traza analizados por ICP-MS. Los factores de transferencia se obtienen con referencia al contenido de la muestra de FY. * Los factores de transferencia superiores al 100% involucran contribuciones del residuo caústico.

Elementos traza (mg kg ⁻¹)	V	Cr	Co	Ni	Zn	As	Se	Sr	Cd	Ba	Pb	Th	U
Material de Partida													
FY	2,9±0,7	6,3±0,2	<0,6	<3	<42	<0,6	<30	360±10	1,8±0,4	37±1	1,8±0,1	1,1±0,2	5±1
Proceso de disolución													
FYAS	8,0±0,3	5,3±0,4	<0,6	<3	<41	1,8±0,3	<30	248±10	1,1±0,2	27±3	1,5±0,2	0,9±0,1	2,5±0,3
Factor de transferencia η (%)	358*	109	-	-	-	-	-	88	82	94	105	91	60
Proceso de carbonatación													
FYAB	5,8±0,3	6,7±0,6	<0,6	<3	<41	1,4±0,2	<30	345±5	1,6±0,2	36±1	1,6±0,1	1,1±0,1	2,9±0,2
Factor de transferencia η (%)	50	87	-	-	-	54	-	95	97	91	75	97	71

5.6.2. Caracterización y flujos radioactivos.

La roca fosfática utilizada como materia prima en las plantas de producción de ácido fosfórico de Huelva proviene fundamentalmente de Marruecos y contiene concentraciones de actividad en torno a $1,5 \cdot 10^3$ Bq/kg de ^{238}U en equilibrio secular con todos sus descendientes [15,16]. Esta concentración es un factor 30-50 superior a los valores típicos encontrados en suelos de nuestro país. Por otra parte, en el proceso de producción utilizado en la planta onubense, el contenido radiactivo originalmente presente en la roca fosfática sufre un fraccionamiento selectivo. En este sentido, la gran mayoría de los isótopos de uranio experimentan su disolución en el proceso y acompañan por tanto al ácido fosfórico producido, mientras que, por el contrario, el 90% o más del ^{226}Ra , ^{210}Pb y ^{210}Po (presentes originalmente en la roca fosfática) terminan asociados al fosfoyeso [17,18].

Por tanto, atendiendo a los contenidos radiactivos naturales presentes en la materia prima y en los subproductos asociados de las etapas de disolución y carbonatación (véase Tabla 5.4) se va a evaluar y descartar posibles problemas radiológicos. Se hace especial hincapié en la ruta seguida por varios radionúclidos de la serie de uranio, presentes en los residuos de FY en concentraciones ligeramente más altas que en suelos y sedimentos sin perturbar [19].

Se puede observar que los resultados obtenidos mediante ICP-MS asociados a los radionúclidos U y Th concuerdan con los resultados obtenidos en la Tabla 6.4. Casi todo el Th originalmente asociado al FY se transfiere a las fases sólidas finales, mientras la mayoría de U también se transfiere a dichas fases, aunque una fracción de la U se transfiere a las fases líquidas, pero en concentraciones lo suficientemente bajas como para afirmar que no hay problemas radiológicos asociado con su gestión.

En base a los resultados obtenidos para Sr por ICP-MS y el comportamiento químico similar de Sr y Ra (ambos elementos de la columna IIa en la Tabla Periódica), se podría esperar que la mayoría de ^{226}Ra (otro miembro de la serie de uranio) también estaría asociado las fases sólidas finales. Finalmente, la relación $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$ está cerca de la unidad, lo que indica que el equilibrio secular presente en la roca fosfática original se ha mantenido durante la formación del FY y, posteriormente, a lo largo del proceso de secuestro de carbono.

Conociendo la relación de masa del fosfoyeso FY y la masa final de la fase carbonatada FYAB, también se podría afirmar que las concentraciones de U, Th y Ra generadas en la fase sólida del proceso de secuestro de CO_2 propuesto son similares a las originalmente encontrados en el FY.

Los niveles de concentración encontrados en el FY para los radionúclidos de la serie de uranio son <1 Bq/g (IAEA, 2004) [20]. Por lo tanto, de acuerdo con las normas internacionales la

CAPÍTULO 5. MINERALIZACIÓN DEL DIÓXIDO DE CARBONO A PARTIR DE LOS RESIDUOS DE LA INDUSTRIA DEL ALUMINIO.

valorización de este FY se puede realizar de forma segura sin la necesidad de una regulación radiológica, además desde un punto de vista radiológico, la mayoría de los usos que han sido reconocidos por la comunidad científica para la valorización de FY (modificación del suelo, material de construcción, sótano de carretera, etc.) se podría tener en cuenta para este nuevo material sólido [1,21-25], como se verá en el Capítulo 7.

Tabla 5.4. Resumen de las concentraciones promedio de la actividad de radionúclidos. Las incertidumbres se dan como desviación estándar de la media.

Concentración en (mBq/g) (factor de transferencia, η)	^{234}U	^{238}U	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	^{230}Th
<i>Materiales de partida</i>				
FY	69 ± 4	67 ± 4	$1,03 \pm 0,08$	534 ± 19
ALS	$1,5 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,3$
<i>Disolución</i>				
FYA	42 ± 10 (78 %)	54 ± 4 (102 %)	$0,8 \pm 0,2$	401 ± 98 (101 %)
FYAL	$8,8 \pm 0,2$ (26 %)	$8,5 \pm 0,2$ (26 %)	$1,04 \pm 0,09$	$0,81 \pm 0,09$ (0,3 %)
<i>Carbonatación</i>				
FYAB	69 ± 10 (95 %)	70 ± 4 (75 %)	$0,9 \pm 0,2$	847 ± 35 (122 %)
FYABL	$0,16 \pm 0,05$ (7 %)	$0,14 \pm 0,04$ (5 %)	$1,1 \pm 0,4$	$0,15 \pm 0,05$ (0,6 %)

5.7. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] V. Morales-Flórez, A. Santos, A. Lemus, L. Esquivias, *Artificial weathering pools of calcium-rich industrial waste for CO₂ sequestration*, Chem. Eng. J. 166 (2011), 132–137.
- [2] I. Romero-Hermida, V. Morales-Flórez, A. Santos, A. Villena, L. Esquivias, *Technological proposals for recycling industrial wastes for environmental applications*, Minerals. 4 (2014) 746–757.
- [3] I. Romero-Hermida, A. Santos, R. Pérez-López, R. García-Tenorio, L. Esquivias, V. Morales-Flórez, *New method for carbon dioxide mineralization based on phosphogypsum and aluminium-rich industrial wastes resulting in valuable carbonated by-products*, J. CO₂ Util. 18 (2017) 15-22.
- [4] S.M. Pérez-Moreno, M.J. Gázquez, J.P. Bolívar, *CO₂ sequestration by indirect carbonation of artificial gypsum generated in the manufacture of titanium dioxide pigments*, Chem. Eng. J. 262 (2015) 737-746.
- [5] G. Nehrke, P. Van Capellen, *Framboidal vaterite aggregates and their transformation into calcite: a morphological study*, J. Cryst. Growth, 287 (2006) 528-530.
- [6] A. Santos, M. Ajbary, V. Morales-Flórez, A. Kherbeche, M. Piñero, L. Esquivias, *Larnite powders and larnite/silica aerogel composites as effective agents for CO₂ sequestration by carbonation*, J. Hazard. Mater. 168 (2009) 1397–1403.
- [7] O. Cizer, K. Van Balen, J. Elsen, D. Van Gemert, *Crystal morphology of precipitated calcite from accelerated carbonation or lime binders*, Proc. ACEME08, 2nd International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering, 1-3 October 2008, Rome, Italy, pp. 149-158.
- [8] S. Veintemillas-Verdaguer, *Chemical Aspects of the Effect of impurities in crystal growth*, Prog. Cryst. Growth Charact, 32 (1996) 75-109.
- [9] V. Morales-Flórez, A. Santos, I. Romero-Hermida, L. Esquivias, *Hydration and carbonation reactions of calcium oxide by weathering: kinetics and changes in the nanostructure*, Chem. Eng. J. 265 (2015) 194–200.
- [10] R. Pérez-López, G. Montes-Hernandez, J. Nieto, F. Renard, L. Charlet, *Carbonation of alkaline paper mill waste to reduce CO₂ greenhouse gas emissions into the atmosphere*, Appl. Geochem. 23 (2008)
- [11] Environmental impact comparison of fluoropolymer powder coating, polyester powder coating and anodising processes Australian Anodising. Association. Report, KMH sustainable infrastructure.
<https://www.aafonline.com.au/content/download/11514/196706/version/11/file/KMH-Environmental-Report-Anodising-Vs PowderCoating.pdf>.

- [12] C. Cárdenas-Escudero, V. Morales-Flórez, R. Pérez-López, A. Santos, L. Esquivias, *Procedure to use phosphogypsum industrial waste for mineral CO₂ sequestration*, J. Hazard. Mater. 196 (2011) 431–435.
- [13] M. Contreras, R. Pérez-López, M. Gázquez, V. Morales-Flórez, A. Santos, L. Esquivias, J.P. Bolívar, *Fractionation and fluxes of metals and radionuclides during the recycling process of phosphogypsum wastes applied to mineral CO₂ sequestration*, Waste Manag. 45 (2015) 412–419.
- [14] R. Pérez-López, F. Macías, C.R. Cánovas, A.M. Sarmiento, S.M. Pérez-Moreno, *Pollutant flows from a phosphogypsum disposal area to an estuarine environment: an insight from geochemical signatures*, Sci.Total. Environ. 553 (2016) 42–51.
- [15] J.P. Bolívar, R. García-Tenorio, M. Garcia-Leon, *On the fractionation of natural radioactivity in the production of phosphoric acid by the wet acid method*, J. Radioanal. Nucl. Chem. 214 (1996) 77–78.
- [16] J.P. Bolívar, R. García-Tenorio, M. Garcia-Leon, *Fluxes and distribution of natural radionuclides in the production and use of fertilizers*, Appl. Radiat. Isot. 46, (1995) 717–718.
- [17] J.P. Bolívar, R. García-Tenorio, M. Garcia-Leon, *On the fractionation of natural radioactivity in the production of phosphoric acid by the wet acid method*, J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 214 (1996) 77–88.
- [18] J.P. Bolívar, R. García-Tenorio, J.L. Más, *Radioactivity of phosphogypsum in the South-West of Spain*, Radiat. Protect. Dosim. 76 (1998) 185–189.
- [19] M. Contreras, M.J. Gázquez, I. García-Díaz, F.J. Alguacil, F.A. López, J.P. Bolívar, *Valorisation of waste ilmenite mud in the manufacture of sulphur polymer cement*, J. Environ. Manage 128 (2013) 625–630.
- [20] Application of the Concepts of Exclusion, Exemption and Clearance Safety Guide IAEA Safety Standards Series No. RS-G-1.7.
- [21] International Atomic Energy Agency, IAEA, *Radiation protection and management of NORM residues in the phosphate industry*, IAEA Safety Report Series No.78, (2013).
- [22] R. Garcia-Tenorio, J.P. Bolívar, M.J. Gazquez, *Management of by-products generated by NORM industries: towards their valorization and minimization of their environmental radiological impact*, J. Radioanal. Nucl. Chem. 306 (2015) 641–648.
- [23] J. Dweck, P.M. Buchler, A.C. Vieira Coelho, F.K. Cartledge, *Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate*, Thermochim. Acta. 346 (2000) 105–113.
- [24] J.M. Abril, R. Garcia-Tenorio, S. M. Enamorado, M.D. Hurtado, L. Andreu, A. Delgado, *The Cumulative Effect of Three Decades of Phosphogypsum Amendments in Reclaimed Marsh Soils from SW Spain: ²²⁶Ra, ²³⁸U and Cd Contents in Soils and Tomato Fruit*, Scie Total Environ. 403 (2008) 80–88.

[25] J.M Abril, R. Garcia-Tenorio, G. Manjón, *Extensive radioactive characterization of a phosphogypsum stack in SW Spain: ^{226}Ra , ^{238}U , ^{210}Po concentrations and ^{222}Rn exhalation rate*, J. Hazard. Mater. 164(2009)790-7.

Capítulo 6 . VALORIZACIÓN DEL HIDRÓXIDO DE CALCIO ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

6.1. INTRODUCCIÓN.

Este capítulo se ocupa de la revalorización del fosfoyeso mediante su transformación en hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) que, por su potencial uso como material de construcción, permite alcanzar el doble objetivo de darle una salida comercial al FY y mitigar su impacto medioambiental.

En un primer paso, se obtienen como subproductos cal en pasta ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), y sulfato sódico (Na_2SO_4) (soluble). Los productos obtenidos se caracterizan para su identificación y prospección de sus posibles aplicaciones como morteros. En el laboratorio se reproducen los principales fenómenos de deterioro y alteración que puedan aparecer durante el uso de morteros de esta cal. Un motivo importante de detrimento de sus prestaciones es el sulfato de sodio remanente por ser soluble y recristalizable. La inertización de este sulfato es un punto importante para conseguir prestaciones satisfactorias de los morteros. Así, en una segunda etapa, el sulfato de sodio es remplazado por sulfato de bario (no soluble) mediante el tratamiento de la pasta de cal con $\text{Ba}(\text{OH})_2$ [1,2] . Así, se testan probetas de morteros de cal normalizadas. Un grupo de ellas contiene aún Na_2SO_4 , y las de otro grupo contienen BaSO_4 .

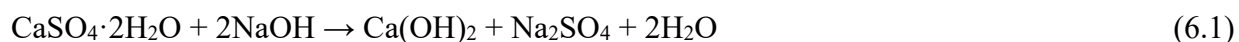
La calidad técnica de las probetas se determina mediante el seguimiento de sus prestaciones mecánicas que se discuten en términos de la calcita formada por carbonatación de la portlandita, sea por exposición al CO_2 *ambiental*, sea en una cámara *ad hoc* en condiciones controladas para una carbonatación acelerada. Para seguir la evolución del comportamiento mecánico se estudian las resistencias a la flexión y a la compresión, la variación de la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas a través del material y la modificación de la porosidad tras distintos tiempos de curado (28 días y 90 días).

6.2. SÍNTESIS DE LA CAL EN PASTA Y CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA.

- **Primera etapa: Síntesis de la cal en pasta.**

El proceso utilizado para la obtención de la cal en pasta se basa en el método propuesto por Cárdenas-Escudero [3], descrito en la Sección 4.2.1, donde se realizan algunas modificaciones respecto a su metodología inicial. Estos cambios se hacen necesarios por un cambio de escala para pasar de la generación de gramos (escala laboratorio) a kilogramos, previa a una planta piloto (véase Sección 4.3).

En una primera etapa se suspenden 300 g de FY (~ 96% en peso de CaSO₄·2H₂O) en 500 mL de H₂O destilada bajo agitación magnética. A esta suspensión se le añade una disolución alcalina 9M de Na(OH) (pellets PA-ACS-ISO, PANREAC Química SAU, 98% pureza) muy lentamente para favorecer la cristalización de la fase sólida que precipita. La mezcla se mantiene a presión y temperatura ambiente bajo agitación magnética durante aproximadamente 10 min. La reacción asociada a este proceso es:



Este proceso da como resultado la transformación del FY en una fase sólida de color blanquecino, que precipita, etiquetada C_S, identificada como cal en pasta, y un líquido sobrenadante transparente etiquetado C_L. La fase C_S se obtiene por centrifugado durante 5 min a 3000 rpm y la fase líquida, que es una solución de sulfato sódico, se descarta al no ser objeto de este estudio (véanse Figura.6.1 y Tabla 6.1).

La fase C_S se analiza mediante DRX sin secado previo, para determinar si afecta la manipulación de la muestra. Dicha muestra se etiqueta C_P (véase Figura.6.2).

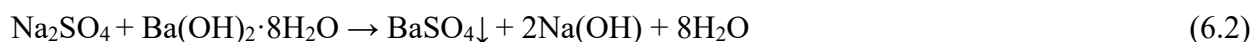
La muestra C_S se ha analizado DRX y FRX (véanse Figura 6.3 y Tabla 6.2). Se toman varias muestras y se secan en una estufa a 40°C donde se mantienen para evitar la hidratación y la carbonatación debido a la humedad y el CO₂ atmosféricos.

Las muestras, etiquetadas C_W tras lavarlas cinco veces, se analizan con DRX y FRX (véanse Figura.6.4 y Tabla 6.2).

- **Segunda etapa: Proceso de precipitación de los sulfatos solubles.**

Conocida la influencia del sulfato de sodio en el deterioro de los materiales de construcción [4-6], junto al lavado con agua, se decide emplear el método del bario [1,2] para precipitar los sulfatos solubles restantes lo que da lugar a la formación de sulfato de bario (barita) cuyo coeficiente de solubilidad es $K_{sp} = -9,96$ a 25°C . Para esta segunda etapa, se toman 300 g de la cal en pasta obtenida en la primera etapa y, a continuación, se le añade una disolución alcalina de hidróxido de bario ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, PANREAC) en relación molar $\text{Ba}^{2+}/\text{SO}_4^{2-} = 1,4$ en 700 mL de agua destilada (véase Tabla 6.1).

La mezcla se mantiene a temperatura y presión ambientales bajo agitación magnética durante unos 20 min, resultando la precipitación de una fase sólida blanquecina, que se etiqueta B_S. y un líquido sobrenadante transparente. La fase sólida se recupera por centrifugado durante 5 min a 3000 rpm y la fase líquida se descarta. La reacción asociada a este proceso es:



Se toman varias muestras que se secan en una estufa a 40°C , donde se mantienen para preservarlas de sus posibles hidratación y carbonatación hasta su análisis mediante DRX (véase Figura 6.5).

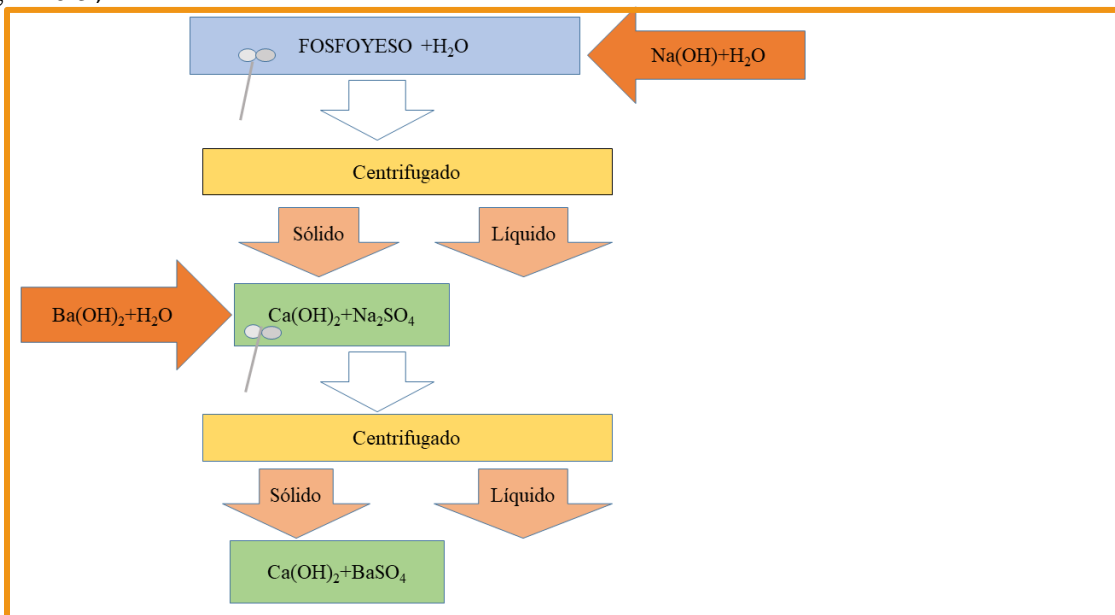


Figura 6.1. Esquema del proceso químico para obtener la cal en pasta y precipitación de sulfato de sodio.

Tabla 6.1. Condiciones experimentales que se han llevado a cabo en ambas etapas.

PRIMERA ETAPA	
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH}$	
CaSO₄ · 2H₂O	NaOH
Masa=300 g Volumen H ₂ O= 500 mL	Masa= 180g Volumen H ₂ O= 500 mL
SEGUNDA ETAPA	
$\text{Ca(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{Na(OH)} + \text{Ca(OH)}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Ca(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	
Ca(OH)₂ + Na₂SO₄	Ba(OH)₂ · 8H₂O
Masa= 300 g [SO ₄ ²⁻]=2,6%	Masa = 36 g Volumen H ₂ O= 700 mL [Ba ²⁺ /SO ₄ ²⁻] = 1,4

Los resultados obtenidos para el análisis químico de las diferentes muestras se indican en la Tabla 6.2. En la composición de C_S se puede apreciar la presencia mayoritaria de CaO, correspondiente al hidróxido de calcio y la de Na₂O y SO₃ por el sulfato de sodio, resultando una composición en torno a un 65% de portlandita y un 30% de sulfato de sodio, junto con las impurezas de sílice, atribuible al cuarzo, y a los fosfatos (1,02% P₂O₅). Tras varios lavados con agua, el contenido de SO₃ y Na₂O disminuye debido a la alta solubilidad de la tenardita (162 g/l a 20°C) y la baja solubilidad de la portlandita (1,73 g/l a 20 °C), lo que lleva a una composición aproximada de un 88% de hidróxido de calcio y un 3% de sulfato de sodio.

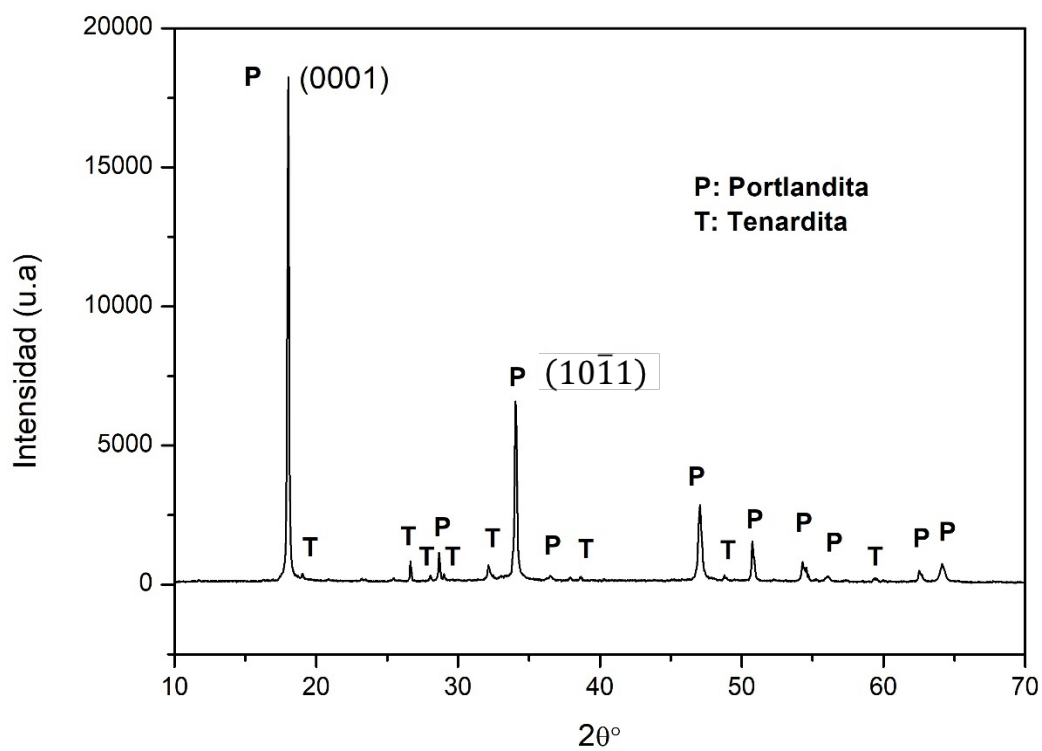


Figura 6.2. Difractogramas y fases cristalinas en las muestras C_P . Se han las principales reflexiones, **P**: Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (PDF: 01-084-1271), **T**: Tenardita (Na_2SO_4) (PDF: 01-074-2036). Además, se indentifican las intensidades $I(0001)$ e $I(10\bar{1}1)$ más intensas de la portlandita, es decir, las que se producen a $2\theta = 18$ y 34°

Tabla 6.2. *Análisis químico elemental de las muestras C_S y C_W. LOI: Pérdida por ignición a 1000°C; nd: no detectado.*

Elementos (%)	C_S	C_W
SiO ₂	4,09±0,01	1,1±0,2
Al ₂ O ₃	0,12±0,01	0,26±0,01
Fe ₂ O ₃	nd	0,05±0,01
MnO	nd	nd
MgO	nd	nd
CaO	49±2	67±1
Na ₂ O	12,5±0,6	1,1±0,2
K ₂ O	nd	0,02±0,01
TiO ₂	nd	0,03±0,01
P ₂ O ₅	1,02±0,01	1,1±0,2
SO ₃	13,6±0,2	2,2±0,1
Cl	nd	0,05±0,01
F	nd	0,74±0,03
SrO	nd	0,15±0,02
BaO	nd	nd
LOI	19,4±0,2	26,3±0,1

Por otro lado, los difractogramas de la muestra C_P (cal en pasta) (véase Figura 6.2) y C_S (cal en pasta seca) (véase Figura 6.3) se muestran con las fases identificadas. El de C_W está en la Figura 6.4. y el de B_S está en la Figura 6.5.

La muestra C_S presenta portlandita como fase mayoritaria y tenardita como minoritarias, resultados esperables y acordes con su análisis químico (véase Tabla 6.2). En el caso de C_W, sólo se identifica la portlandita, al haber eliminado en el lavado la mayor parte de tenardita, quedando su contenido por debajo del límite de detección de la técnica, resultados concordantes con los de su análisis químico (véase Tabla 6.2). Finalmente, en la muestra B_S, además de portlandita, se aprecia la formación de barita Ba(SO₄) de acuerdo con la Ecuación 6.2.

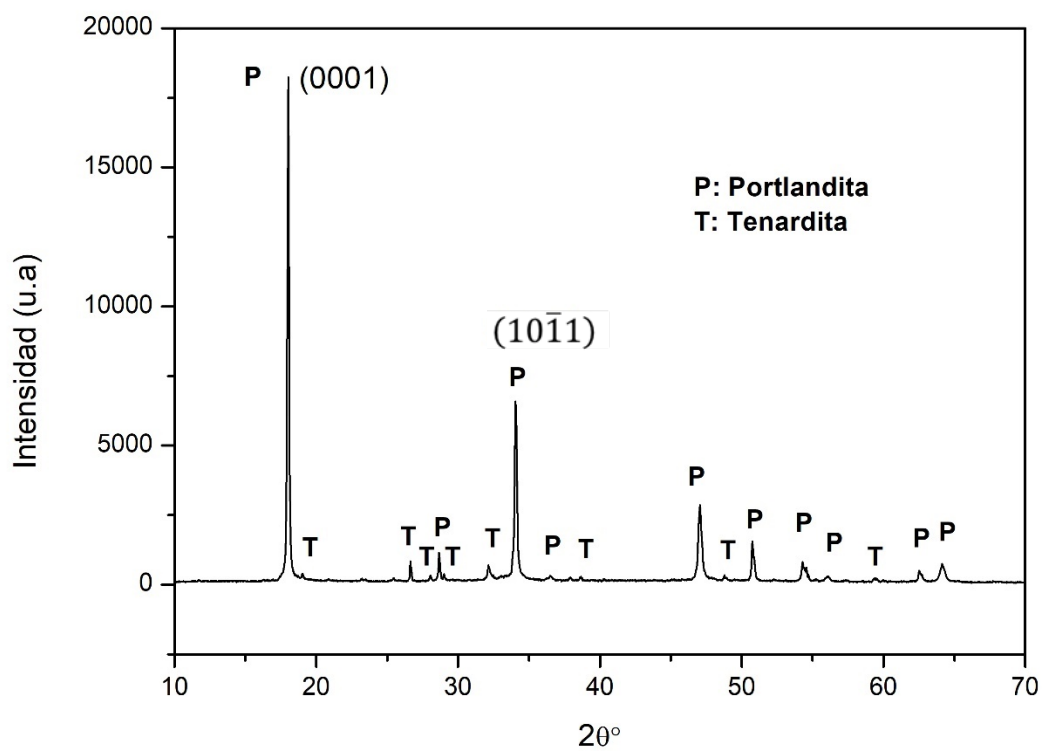


Figura 6.3. Difractogramas y fases cristalinas en las muestras C_S . Se han las principales reflexiones, **P**: Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (PDF: 01-084-1271), **T**: Tenardita (Na_2SO_4) (PDF: 01-074-2036). Además, se indentifican las intensidades $I(0001)$ e $I(10\bar{1}1)$ más intensas de la portlandita, es decir, las que se producen a $2\theta = 18$ y 34°

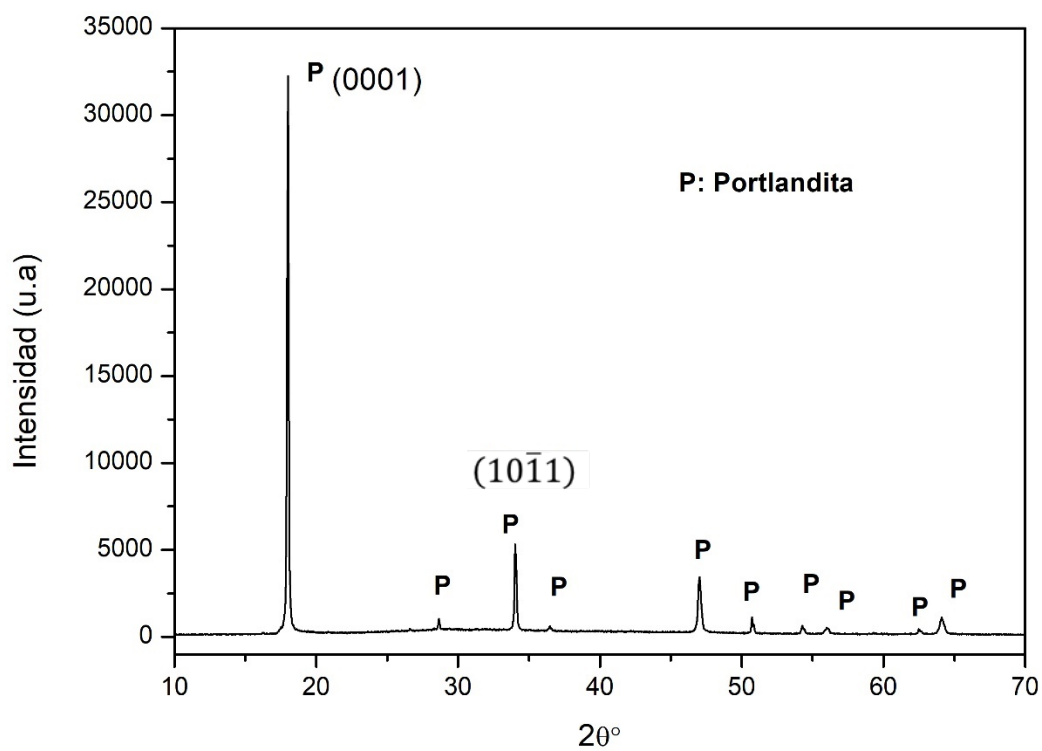


Figura 6.4. Difractogramas y fases cristalinas en las muestras *C_W*. Se ha identificado la principal reflexión, **P: Portlandita** ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (PDF: 01-084-1271). Además, se indentifican las intensidades **$I(0001)$** e **$I(10\bar{1}1)$** más intensas de la portlandita, es decir, las que se producen a $2\theta = 18$ y 34° .

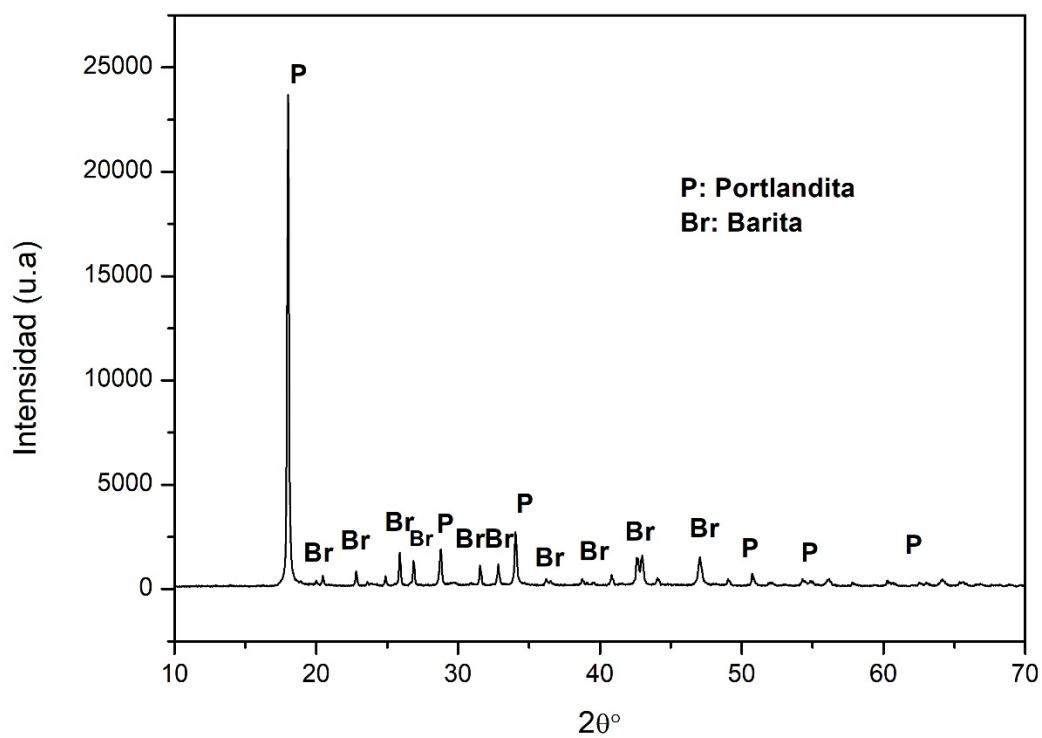


Figura 6.5. *Difractograma y fases cristalinas en la muestra B_S. Se han las principales reflexiones, P: Portlandita ($\text{Ca}(\text{HO})_2$) (PDF: 01-084-1271), Br: Barita (BaSO_4) (PDF: 00-005-0448).*

Se considera que para el caso de la portlandita los planos más destacados de su estructura cristalina son los de notación (0001) y ($10\bar{1}1$), siendo comúnmente de mayor intensidad el segundo respecto del primero. Detwiler y Monteiro [7] establecieron el parámetro $A_{[0001]}$ como indicador de la abundancia de cristales hexagonales tabulares, que mide la relación de hidróxido de calcio de hábito planar respecto a otras morfologías (ejemplo prismáticas). Se determina de la siguiente forma:

$$A_{(0001)} = \frac{I(0001)}{I(10\bar{1}1)}$$

donde $I(0001)$ e $I(10\bar{1}1)$ son las intensidades (áreas integradas de cada pico) de las reflexiones más intensas de la portlandita, es decir, las que se producen a $2\theta = 18$ y 34° .

Varios autores indican que el parámetro $A_{(0001)}$ da indirectamente un grado de la evolución o envejecimiento de la cal en pasta [7-9], de tal forma que, mientras más alto es el valor de A , más cristales de portlandita hay con forma de plaquetas, ya que, al envejecer los cristales originalmente prismáticos, se separan en placas hexagonales más finas. Dicha separación ocurre a lo largo de los planos (0001), que son los planos de exfoliación perfecta de la portlandita.

En este caso, para el cálculo del parámetro A , se toma la media sobre distintas muestras, tanto en pasta como seca (véanse Figura 6.2 y Figura 6.3), obteniéndose un valor medio de $A = 3,9 \pm 0,3$. Conviene destacar que los procesos de manipulación y secado no influyen en el resultado. Como los resultados de referencia siempre arrojan valores mayores que 2 [7-10], se puede afirmar que el método de síntesis de esta cal favorece el desarrollo de plaquetas hexagonales con preponderancia de los planos (0001) frente a los $(10\bar{1}1)$, y que, por consiguiente, se trata de cal envejecida. No obstante, estudios más recientes [11] ponen en duda la idoneidad de este parámetro para medir el envejecimiento de una cal.

Además, las micrografías de SEM muestran la abundancia de cristales hexagonales de portlandita muy regulares y bien ordenados de morfología tabular con tamaños $\sim 1 \mu\text{m}$ (véase Figura. 6.6 A, B y C), apreciándose indicios de laminación en la dirección paralela a (0001) (véase Figura 6.6 B). Por otra parte, se observan plaquetas submicrométricas (véase Figura 6.6 C y D) y nanopartículas cristalinas de portlandita (véase Figura 6.6 E y F). Las morfologías identificadas guardan similitud con las observadas en las cales en pasta envejecidas [7-8-11], sin embargo, no se aprecian las alteraciones por disolución de aristas y esquinas o fragmentación de cristales descritas por Rosell [11] observadas durante la evolución de las cales añejas, probablemente por no haber sufrido el proceso de envejecimiento.

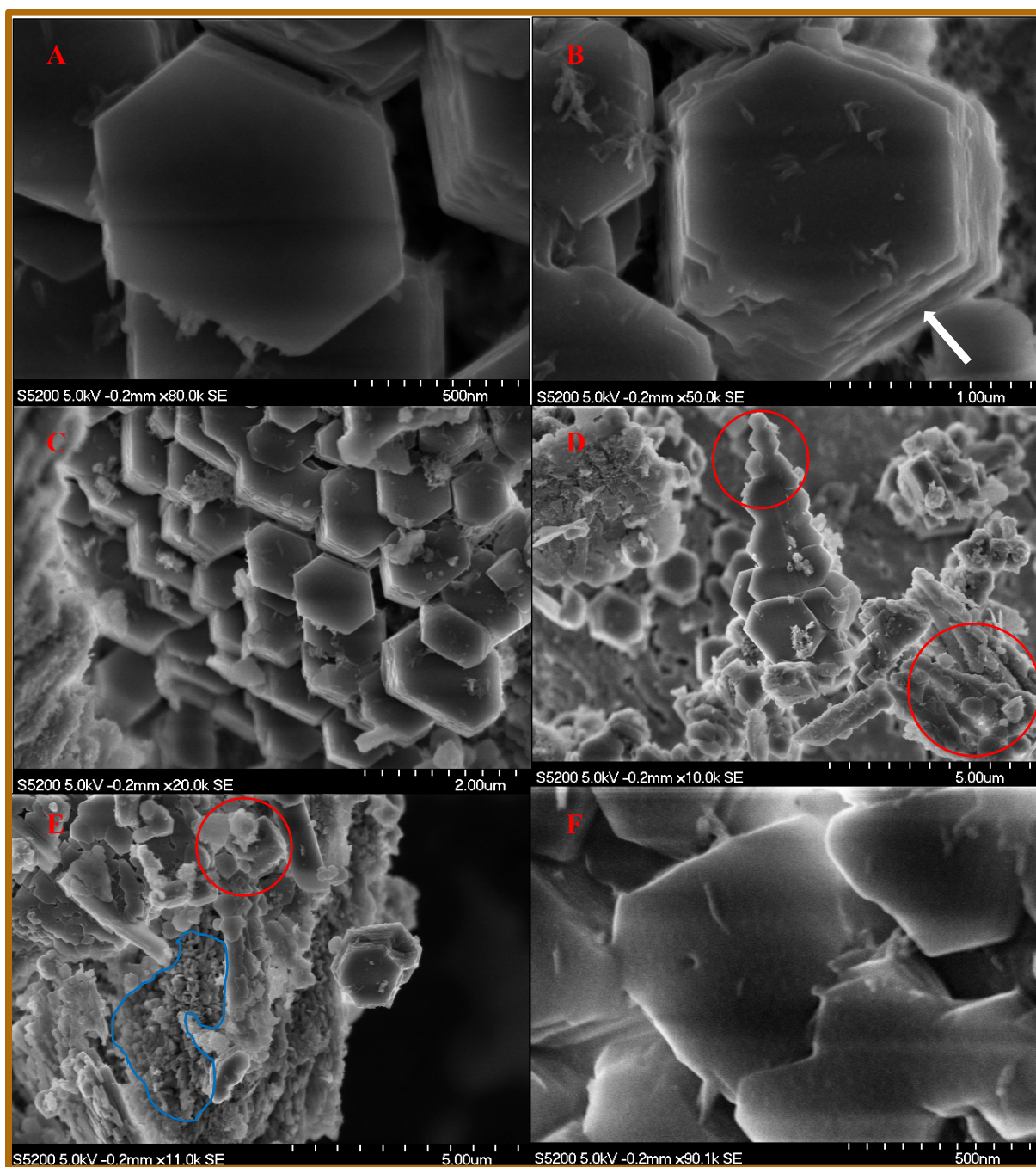


Figura 6.6. Micrografías de cristales hexagonales de portlandita con hábitos tabulares.

Por último, los resultados del análisis granulométrico con agua y 2-propanol como dispersante, y con diferentes tiempos de ultrasonidos ($t=0, 5, 10$ y 15 min) se muestran en la Figura. 6.7 y Tabla 6.3, ambos análisis se han descritos en la Sección 2.2.2.

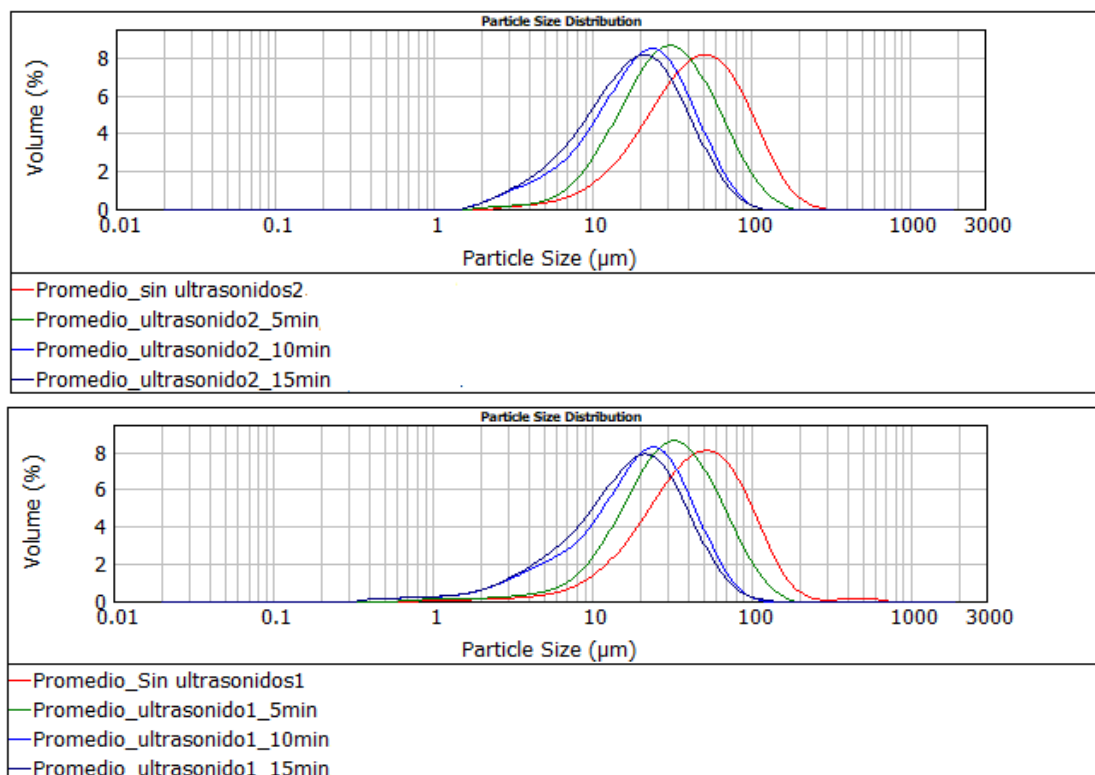


Figura 6.7. Distribución del tamaño de partículas de la cal con H_2O (superior) y propanol (inferior).

Tabla 6.3. *Percentiles y tamaños de partícula de la cal dispersa en agua y propanol.*

Ultrasonidos	H ₂ O Percentil	Propan-2-ol Percentil
0 min	d(0,9)= 99,725 μm d(0,5)= 42,584 μm d(0,1)=14,926 μm	d(0,9)=108,674 μm d(0,5)=45,534 μm d(0,1)=15,147 μm
5 min	d(0,9)= 72,091 μm d(0,5)= 30,516 μm d(0,1)=11,353 μm	d(0,9)=73,559 μm d(0,5)=31,240 μm d(0,1)=11,543 μm
10 min	d(0,9)=45,614 μm d(0,5)=19,686 μm d(0,1)=4,856 μm	d(0,9)=46,348 μm d(0,5)=19,928 μm d(0,1)=4,938 μm
15 min	d(0,9)=43,493 μm d(0,5)=17,902 μm d(0,1)=4,847 μm	d(0,9)=43,053 μm d(0,5)=17,739 μm d(0,1)=4,731 μm

Esos resultados indican que no se producen cambios significativos en la granulometría de la cal cuando el dispersante es 2-propanol en vez de agua. También, se puede observar que los tamaños de partícula medidos son muy superiores a los observados mediante SEM, lo que es indicativo de una importante aglomeración de partículas en fase acuosa, hecho que se confirma con el significativo descenso del tamaño de partícula en todos los cuartiles cuando se realiza la medición sin aplicar ultrasonidos o aplicándolos a intervalos de tiempo crecientes.

6.3. PROCESO DE ELABORACIÓN DE LAS PROBETAS.

Para los ensayos de carbonatación se crean dos grupos de probetas, denominados I y II, diferenciando dentro de cada grupo si los ensayos se realizan a lo largo de una carbonatación natural, etiquetados Grupo In y Grupo IIn, o ensayos tras carbonatación acelerada, Grupo Ia y Grupo IIa. Las probetas del Grupo I contienen Na_2SO_4 remanente del proceso de obtención de la cal y las del Grupo II contienen BaSO_4 tras el proceso descrito en la sección 6.2.

En el siguiente apartado se detalla el proceso de fabricación de las probetas de morteros de cal destinadas a los ensayos para determinar sus propiedades mecánicas y su grado de carbonatación. Los morteros se elaboran manualmente siguiendo las especificaciones de la norma UNE-EN 1015-11:2000/A1:2007 para el método de ensayo de los morteros para albañilería [12], que concierne tanto al tamaño y características de las probetas como al propio proceso de fabricación y conservación de las mismas. Algunas de estas normas se modifican de la manera que se describe más adelante. Gracias a ello se consiguen probetas homogéneas y fácilmente reproducibles.

- **ELABORACIÓN DE LAS PROBETAS**

Las etapas seguidas son las siguientes.

1. **Adición del árido constituyente del mortero.**

Se utiliza la relación cal/arena=1:3 en peso y agua/cal =0.50, que es una dosificación que se emplea habitualmente en los trabajos de albañilería. Se utiliza arena silíceo normalizada CEN EN 196-1 del Instituto Eduardo Torroja como árido. Esta arena presenta un contenido en SiO_2 en torno al 99% en masa. El orden de adición de los componentes del mortero según las normas es agua, cal, árido y finalmente el amasado del conjunto. En nuestro caso este orden se modifica ya que la cal está en forma de pasta en ambas series. Su humedad es 50%, por lo que no hay que añadir agua pues la relación agua/cal ya es 0,50. Por tanto, a la cal se le añade la arena obteniéndose una mezcla homogénea y de adecuada trabajabilidad.



Figura 6.8. *Mecanismos de fabricación de los morteros.*

2. Amasado.

Como se ha indicado anteriormente el amasado es manual hasta obtener una mezcla homogénea y de fácil manipulación.

3. Enmoldado.

Las probetas se ponen en el molde inmediatamente después del amasado. Se utilizan moldes normalizados de acero con tres compartimentos separados por paredes y placa base rígida. Se obtienen prismas de dimensiones: $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$. Antes de llenar los tres compartimentos, hay que lubricar sus paredes con aceite mineral para evitar la adhesión del mortero. Hay que señalar que también se fabrican probetas en moldes de $40 \times 40 \times 40 \text{ mm}^3$ siguiendo el mismo procedimiento. Los elementos del molde se montan manteniendo los ángulos rectos en una placa de vidrio sobre la que se colocan dos capas de gasa de algodón blanco seco. El molde se llena con mortero en dos capas aproximadamente iguales, donde cada capa se compacta con 25 golpes de pisón. El exceso de mortero se elimina con la regla para enrasar de manera que se obtenga una superficie plana y nivelada con el borde superior del molde. Se colocan dos capas de gasa de algodón blanco seco sobre la superficie del mortero y seis capas de papel de filtro absorbente encima de la gasa. El papel de filtro absorbente se cubre con una placa de vidrio en la parte superior del molde y se invierte, manteniendo firmemente las placas de vidrio, superior e inferior, contra el molde. La placa de vidrio de la parte superior del molde invertido se retira cuidadosamente, se colocan seis capas de papel de filtro absorbente sobre la gasa (descubierta) expuesta y se vuelve a poner la placa de vidrio. El molde se vuelve a poner en su posición original (en posición recta), se coloca sobre una mesa fija y se aplica una carga de aproximadamente 5 kg. Al cabo de 3 horas, la carga de vidrio se retira. El papel de filtro absorbente y la gasa de la parte superior del molde se quitan y se vuelve a poner la placa de vidrio en su sitio. Se invierte el molde, manteniendo firmemente las placas de vidrio, superior e inferior, contra el molde. La placa de vidrio de la parte superior del molde invertido se retira y se quitan el papel del filtro absorbente y la gasa. A continuación, el molde se conserva según la norma.



Figura 6.9. *Vista de los moldes. Proceso de Moldeado y compactación de las probetas*

4. Desmoldado

El primer desmoldado de las probetas se realiza siguiendo las normas UNE, es decir, a los 5 días de su elaboración (véase Tabla 6.4), pero se observa que los morteros tienen un fraguado muy lento y aún no adquieren la consistencia suficiente para ser desmoldados. Así que se desmoldan a los 7 días siguiente de la elaboración y se conservan en condiciones ambientales hasta la realización de las pruebas.

Un efecto a tener en cuenta es que en estos primeros días los morteros retraen su volumen considerablemente como consecuencia de la pérdida de agua por el fraguado. Esto facilita mucho el desmoldado de los morteros del Grupo II, sin embargo, los morteros de Grupo I siguen dando problemas al desmoldarlos.



Figura 6.10. *Vista de las probetas de morteros.*

5. Conservación y curado.

Al igual que en el apartado anterior las primeras probetas fueron conservadas siguiendo las normas UNE para morteros de cales aéreas (véase Tabla 6.4). Sin embargo, puesto que éstos endurecen al aire, han de estar en contacto con CO₂ en el ambiente para su carbonatación. Por tanto, se opta por conservarlos en condiciones ambientales, en un lugar muy ventilado para que se produzca una renovación continua de CO₂, y no muy seco, porque ralentizaría la carbonatación, ni muy húmedo porque retrasa el secado. Las condiciones del experimento eran las de laboratorio, con una temperatura de (~25 °C) y una humedad del (~ 60%) óptimas para el proceso de carbonatación en morteros de cal aérea.

Tabla 6.4. *Conservación y curado de probetas de morteros. Extraído de la norma EN 1015-11:1999 [13].*

DURACIÓN DE LA CONSERVACIÓN A UNA TEMPERATURA DE (20 ±2°C) en días.			
TIPO DE MORTERO	HUMEDAD RELATIVA		
	(95±5 %) o en bolsa de polietileno		(65±5 %)
	En el molde	Retirado del molde	Retirado del molde
Mortero de cal aérea	5	2	21

6.4 ESTUDIO DE LA CALIDAD TÉCNICA DE LOS MORTEROS.

En este apartado se analiza la calidad de los morteros. Para ello, se realizan procedimientos normalizados con la finalidad de determinar las variables que les afectan.

6.4.1 Estudio de la influencia de la composición y textura de las probetas de morteros en sus prestaciones.

Se aprecian diferencias significativas a simple vista entre ambos grupos de probetas de morteros pues, el contenido en sales solubles es un importante factor de deterioro en este tipo de materiales poroso.

Los morteros del Grupo I son pulverulentos al tacto, lo que indica una pobre cohesión entre la matriz y el árido, como se puede ver en la Figura 6.11. Al manipularlos se disgregan y desmoronan con mucha facilidad, razón por la cual su desmoldado es dificultoso. Con todo, los morteros de Grupo I adquieren cierta rigidez al cabo de varios días desde que se sacan de los moldes. También se observa un ligero redondeo de las aristas, desgaste superficial, pérdida notable de material y desarrollo de eflorescencias superficiales por migración de las sales hacia el exterior.

Por el contrario, los morteros del Grupo II ofrecen un aspecto mucho más compacto y de mayor solidez (véase Figura 6.12). Las probetas de este Grupo II adquieren mayor cohesión desde los primeros días de su elaboración, lo que facilita sus desmoldados. También, se retraen más que las del Grupo I debido a que no se produce el efecto expansivo de los sulfatos al principio del fraguado, lo que produce un cierto grado de deformación en las aristas y pierden volumen.

Por otro lado, con relación a la composición mineralógica de los morteros, cabe indicar que para todas las muestras analizadas la mineralogía es muy homogénea, como era de prever. Aparte del cuarzo propio del árido como fase mayoritaria (véanse Figura 6.13 y Figura 6.14), aparecen portlandita y calcita, en proporciones variables según la fecha de los ensayos, y tenardita para los morteros del Grupo I y barita para los morteros de Grupo II. No se observa la formación de fases cristalinas nuevas en ningún caso.



Figura 6.11. *Vistas de las probetas de morteros Grupo In (superior). Vistas de las probetas de morteros Grupo Ia (inferior).*



Figura 6.12. *Vistas de las probetas de morteros Grupo IIn (superior). Vistas de las probetas de morteros Grupo IIa (inferior).*

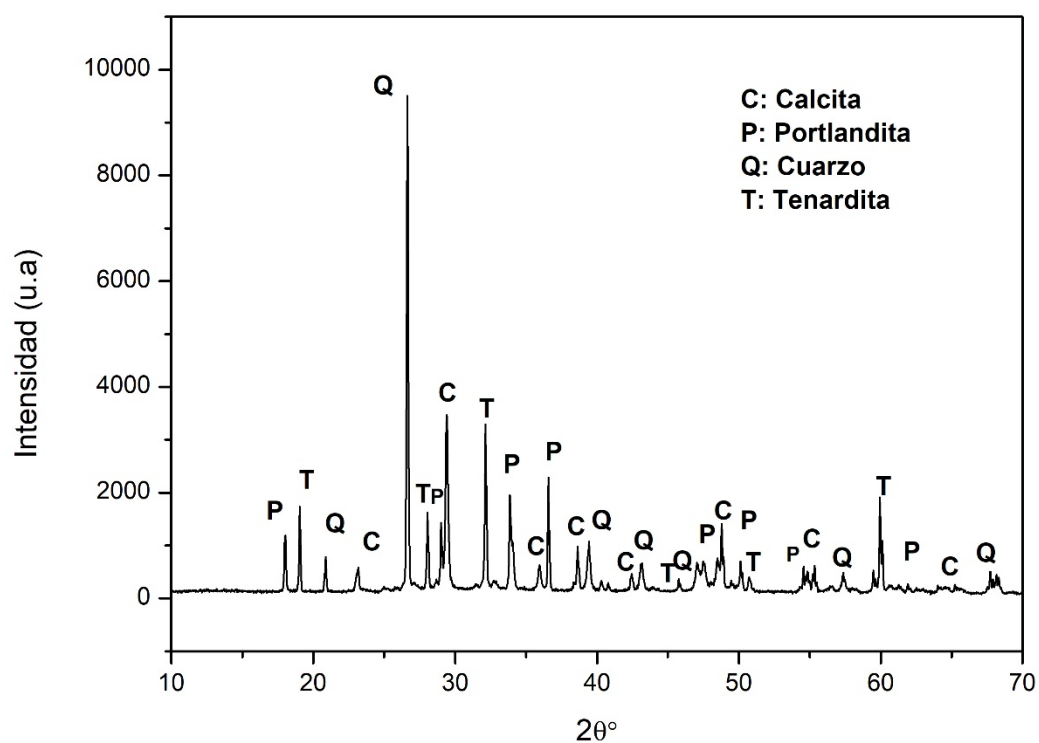


Figura 6.13. Difractogramas de probetas 90días Grupo In. Se han identificado las principales reflexiones, **P:** Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (PDF: 01-084-1271), **T:** Tenardita (Na_2SO_4) (PDF: 01-074-2036), **C:** Calcita (CaCO_3) (PDF: 01-083-1762), **Q:** Cuarzo (SiO_2) (PDF: 01-079-1906).

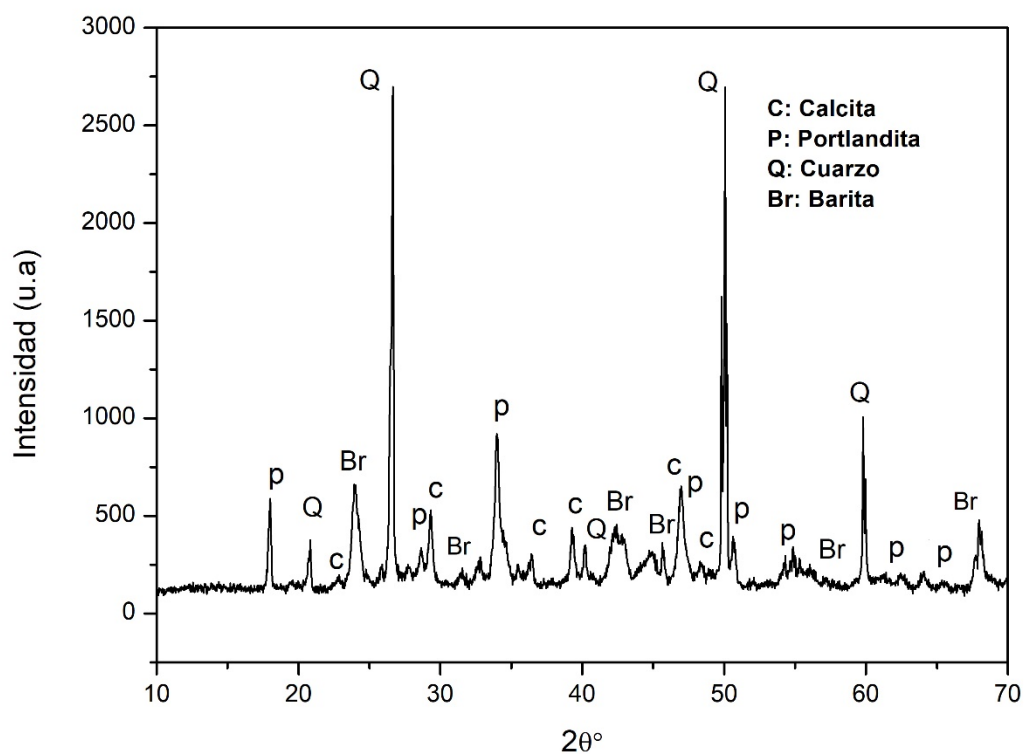


Figura 6.14. Difractogramas de probetas 90 días Grupo IIIn. Difractogramas de probetas 90 días Grupo In. Se han identificado las principales reflexiones, **P:** Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (PDF: 01-084-1271), **Br:** Barita (BaSO_4) (PDF: 00-005-0448), **C:** Calcita (CaCO_3) (PDF: 01-083-1762), **Q:** Cuarzo (SiO_2) (PDF: 01-079-1906).

Los morteros presentan claras diferencias texturales, a pesar de la homogeneidad en sus composiciones mineralógicas. Lo observado mediante SEM corrobora lo descrito anteriormente. Los morteros del Grupo In presentan una estructura interna de aspecto poco compacto debido a los procesos de disolución y recristalización de sulfatos [14-15] y la porosidad se observa a simple vista (véase Figura 6.15 A, B, C, D). Se reconoce la presencia de poros de morfología redondeada (véase Figura 6.15 A, D) y no presentan grietas de retracción.

En la Figura 6.16 que corresponde a una muestra de mortero del Grupo Ia, se observa una matriz carbonatada donde aparecen dos tipos de crecimiento cristalino, cristales de calcita ($\sim 2\mu\text{m}$) (véase Figura 6.16 A) y agregados microcristalinos de calcita que sellan poros (véase Figura 6.16 B) y fisuras.

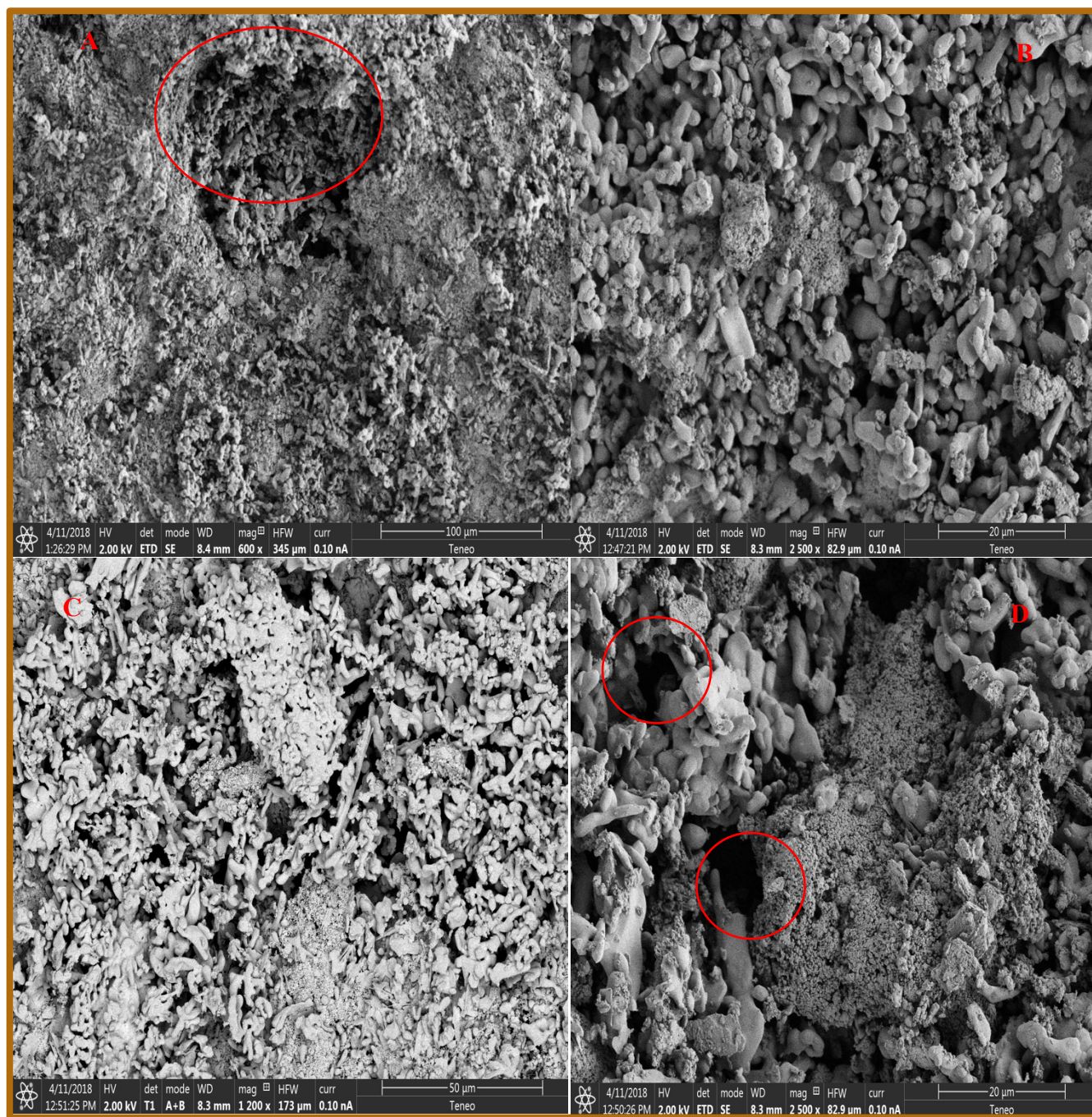


Figura 6.15. *Aspecto que presentan los morteros del Grupo In mediante SEM.*

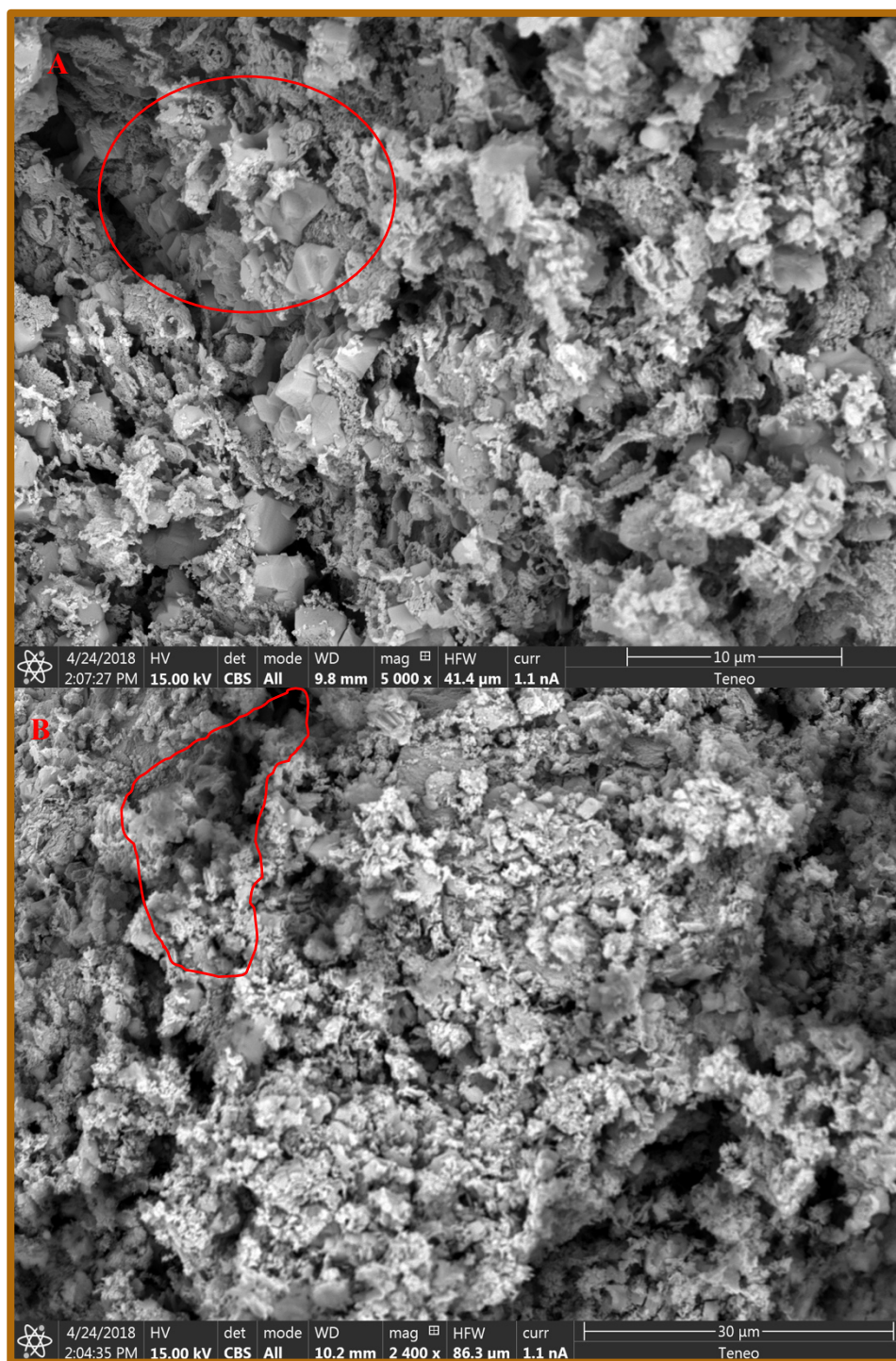


Figura 6.16. *Aspecto que presentan los morteros del Grupo Ia mediante SEM.*

Por otro lado, los morteros del Grupo II_n presentan una estructura interna mucho más compacta, bien trabada y de baja porosidad (véase Figura 6.17, A, B, C, D). Se observa la presencia de poros ocluidos (véase Figura A, B) [16,17], posiblemente, debidos a burbujas de aire atrapadas durante el amasado y enmoldado. También aparecen fisuras, posiblemente de retracción hidráulica o de secado, que genera tensiones internas que pueden originar la reducción de volumen y la aparición de fisuras (véase Figura B, D) [18,19].

En la Figura 6.18 que corresponde a morteros del Grupo II_a, se observa una matriz carbonatada, principalmente formada por agregados microcristalinos de calcita. También se observa la presencia de sales de sulfato de bario que crecen en el interior de las fisuras. Estos crecimientos cristalinos taponan los poros y fisuras, disminuyendo la porosidad total del material.

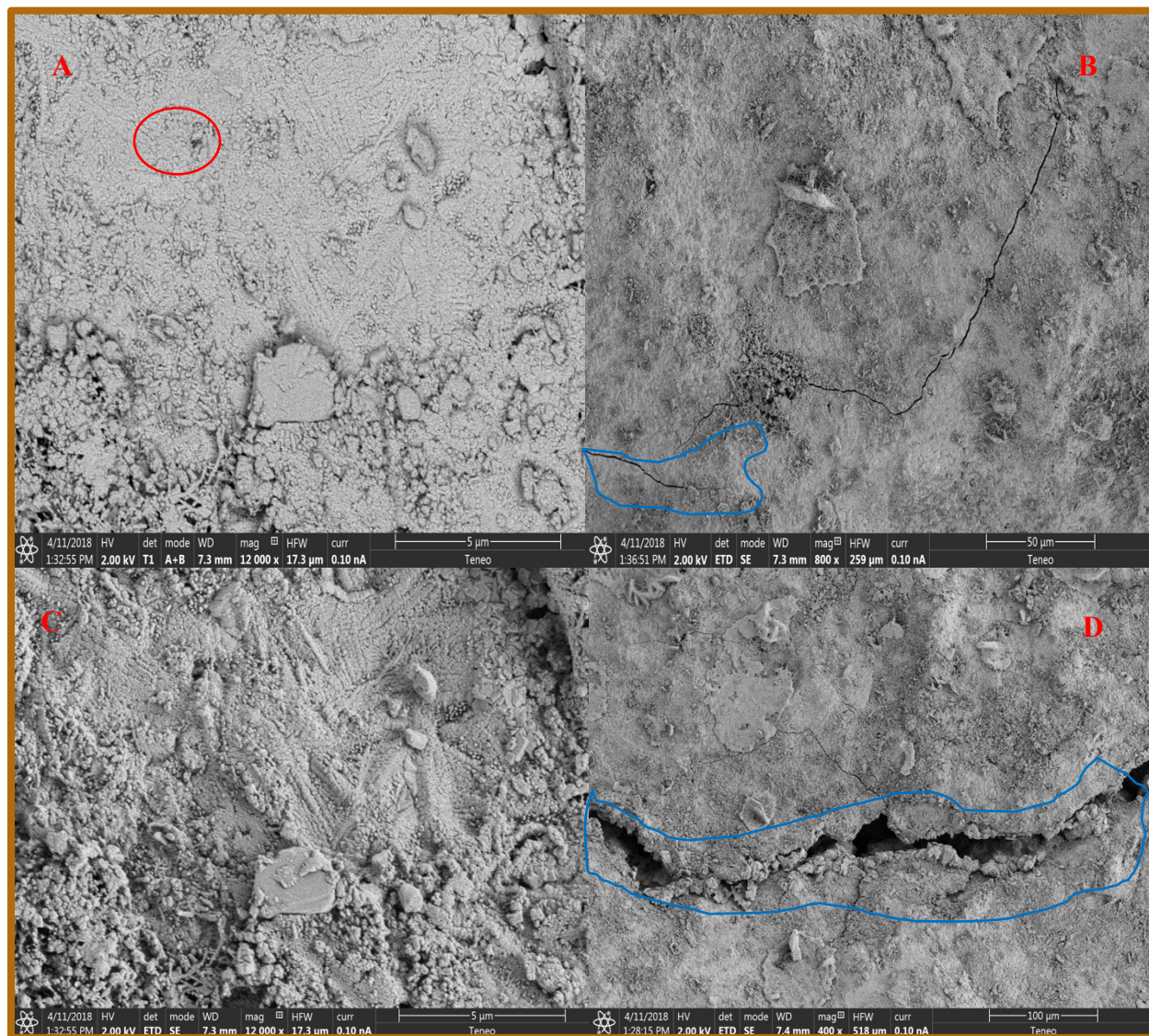


Figura 6.17. *Aspecto que presentan los morteros del Grupo II mediante SEM.*

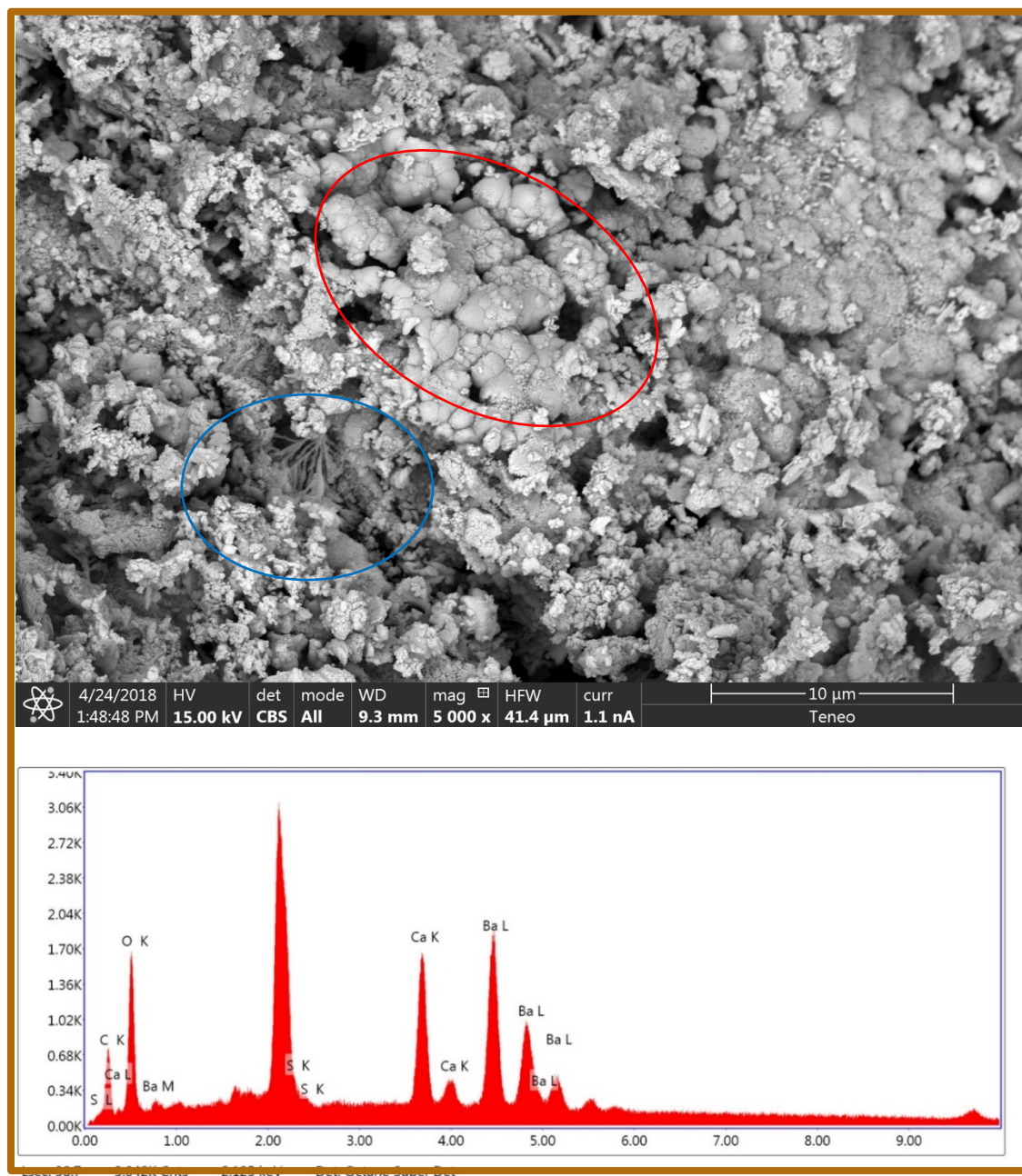


Figura 6.18. *Aspecto que presentan los morteros del Grupo IIa mediante SEM.*

En la Figura 6.19 se muestra la distribución (*mapping*) de los componentes de un mortero del Grupo IIn, tras 28 días de curado en el que destaca un grano de árido de sílice, adherido a la matriz del conglomerante. Y en la que los elementos Ba, Ca, S, O y C están homogéneamente distribuidos. Estos elementos pertenecen a las fases cristalinas identificadas por DRX: barita, portlandita y calcita.

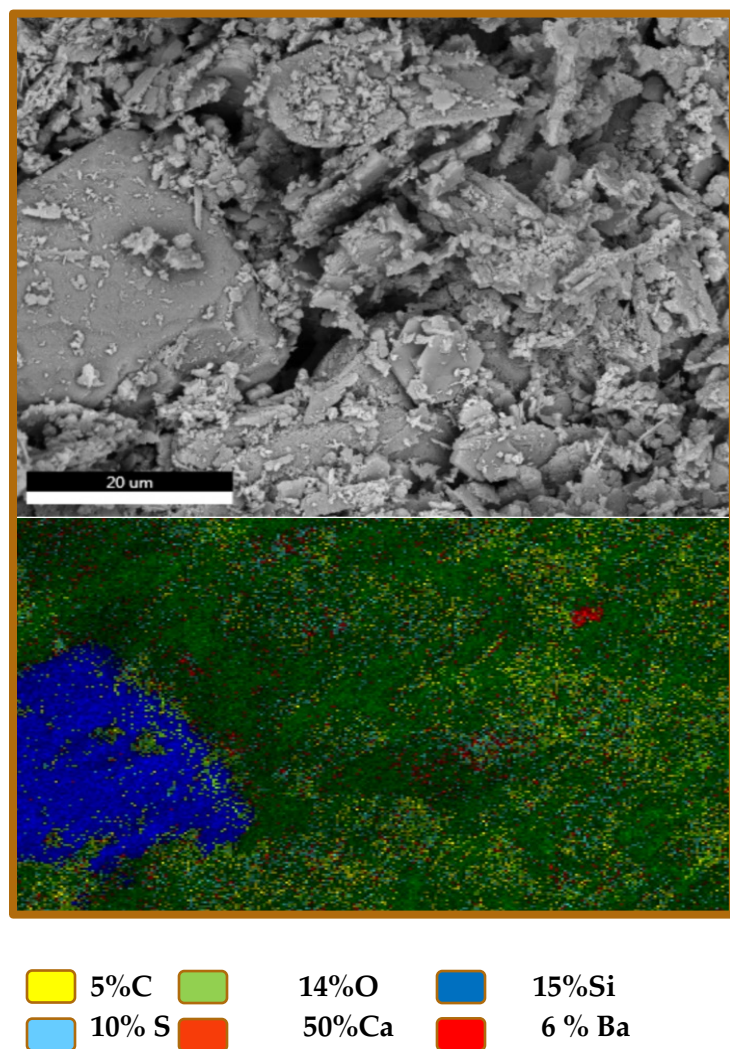


Figura 6.19. Grano de árido adherido a una matriz de mortero Grupo IIn con 28 días de curado (superior). Distribución mapping de elementos (inferior).

6.4.2. Mecanismo de carbonatación de las probetas de morteros.

a) Evaluación del proceso mediante el test de la fenolftaleína.

Como primera aproximación al estudio de la carbonatación, se utiliza el test de la fenolftaleína descrito en la sección 2.2.3.

Los datos obtenidos mediante este ensayo han de ser considerados con especial prudencia pues les afecta la heterogeneidad de la muestra y la irregularidad del plano de observación.

Hay que señalar que, con carácter general, se observa un avance de la zona incolora hacia el núcleo de la probeta con el tiempo para las probetas de ambos grupos, aunque la forma que tiene de manifestarse ha sido distinta en cada caso (véanse Figura 6.20 y Figura 6.21).

Los morteros de Grupo In, se caracterizan por la formación de anillos de diferente tonalidad. El frente de carbonatación no es uniforme, lo que se manifiesta como una alternancia de bandas concéntricas. Unas y otras bandas indican zonas ricas en portlandita o en calcita.

En las del Grupo IIn el frente de ondas es homogéneo que es lo que normalmente se espera en este tipo de procesos, que el frente de carbonatación progresa uniformemente desde la superficie hacia el interior [11,19,20].

El patrón de bandas o anillos que se observa en las probetas de mortero del Grupo In se conoce como anillos de Liesegang. Es propio de procesos de precipitación periódica [21-23] y se ha observado en procesos de carbonatación de morteros de cal, sobre todo, en los fabricados con cal añeja en pasta [24].

Las razones de la formación del patrón de Liesegang en las probetas de Grupo In, y no en las del Grupo IIn, aún están por determinar con certeza, aunque deben de estar relacionadas con las respectivas estructuras porosas y la presencia de sulfato sódico o bórico en Grupo In y Grupo IIn respectivamente.

La morfología de las del Grupo In es más regular que la de las del Grupo IIn. En las primeras se observa como el avance es paralelo a las caras de la probeta, aunque con una anchura menor sobre la cara en la que se apoya. El avance del frente hace que la zona ya no sea perpendicular, siendo ovalada.

En los morteros de Grupo IIn, la forma de presentarse la zona es bastante irregular y mantiene su irregularidad a lo largo del tiempo.

Por otro lado, en la serie de carbonatación acelerada Grupo Ia (véase Figura 6.20) y Grupo IIa (véase Figura 6.21) las superficies son incoloras, lo que indica que las probetas se carbonatan completamente y solo hay calcita (zona incolora).

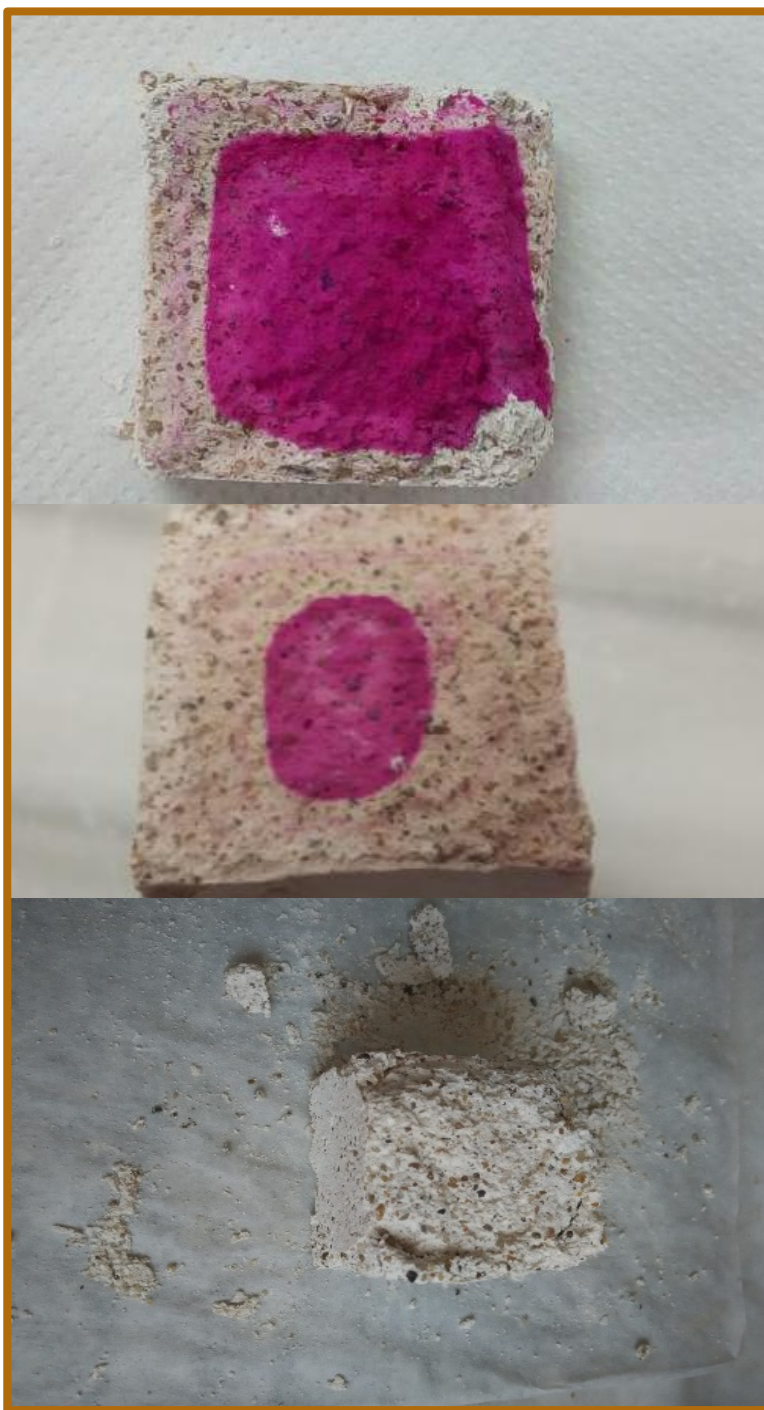


Figura 6.20. Vista de la fractura de una probeta representativa del Grupo I curada 28 días (superior), curada 90 días (medio) y la de una probeta del Grupo Ia (inferior), tras 21 días en la cámara (abajo).

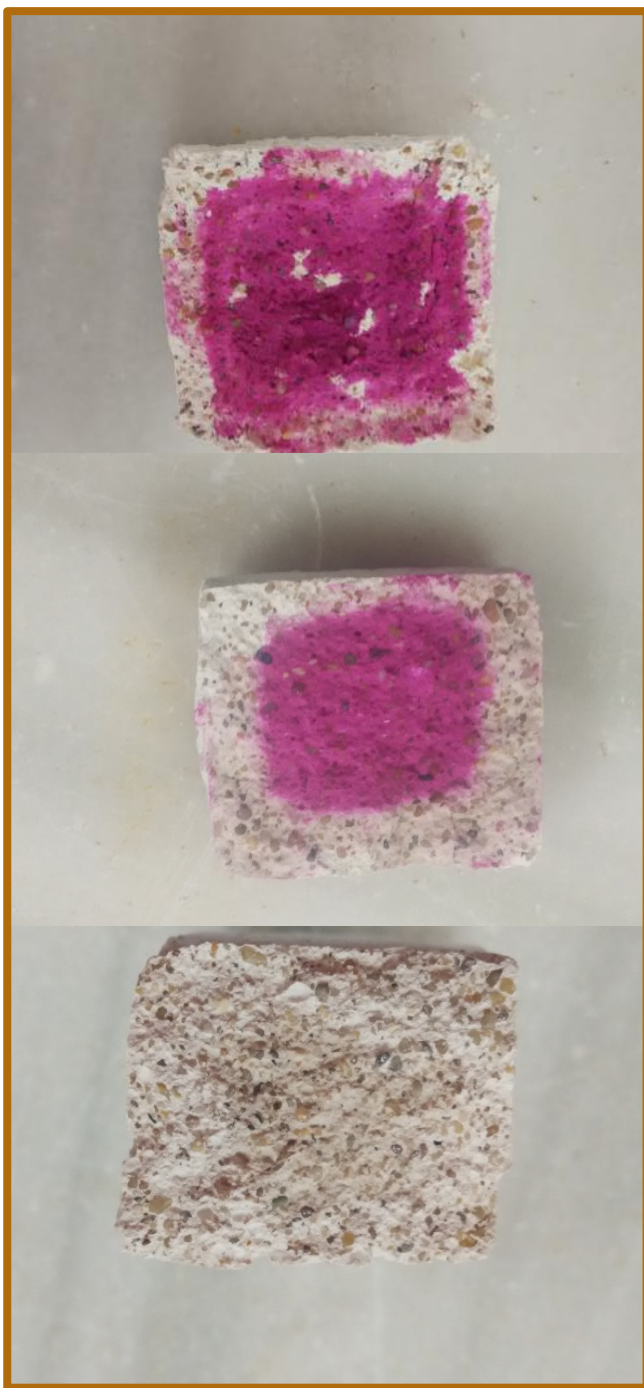


Figura 6.21. Vista de la fractura de una probeta representativa del Grupo II curada 28 días (superior), curada 90 días (medio) y la de una probeta del Grupo IIa (inferior), tras 21 días en la cámara (abajo).

b) Mediante difracción de rayo X.

Como complemento a lo anterior, se emplea la difracción de rayos X para el seguimiento de la transformación de la portlandita en calcita en función del tiempo. Se toman muestras tanto de las zonas internas como externas de las probetas.

Los difractogramas de las zonas más próximas a las superficies de las probetas fracturadas tras 28 días de curado, muestran picos de calcita, tanto las muestras de probetas del Grupo In (véase Figura 6.22) como del Grupo IIn (véase Figura 6.23). En las probetas fracturadas al cabo de 90 días de curado, se aprecia una disminución de los picos de portlandita con el correspondiente aumento de los de calcita. Finalmente, la ausencia de portlandita en las probetas de carbonatación acelerada, Grupo Ia y Grupo Ila indican su total carbonatación. Por el contrario, los difractogramas de las zonas internas de las probetas (véanse Figura 6.24 y Figura 6.25) muestran, tanto para las del Grupo In como las del Grupo IIn la ausencia de calcita tanto en las probetas curadas a los 28 días como las de mayor edad (90 días).

Es posible cuantificar el proceso de carbonatación a lo largo del tiempo por la relación entre la altura del pico representativo de la calcita ($\Theta = 29^\circ$) y de la portlandita ($\Theta = 34^\circ$) en función del tiempo de exposición a carbonatación natural.

$$B = \frac{I_{CaCO_3}}{I_{Ca(OH)_2}} \quad (6.5)$$

Esta relación da una valoración cuantitativa aproximada del contenido relativo de estas fases en la muestra. Se ha observado en todas las muestras el previsible del contenido de CaCO₃ en detrimento del Ca(OH)₂ con el tiempo [25], en las zonas más próximas a las superficies de las probetas fracturadas, ya que en las zonas internas no se ha detectado calcita.

Se observa en los morteros del Grupo In que la calcita ya es fase mayoritaria en la muestra de menos edad (28 días) en la que se ha transformado más del 68 % de portlandita a calcita (véase Tabla 6.5). Sin embargo, en los morteros del Grupo IIn, la fase mayoritaria es la portlandita, aunque los picos de calcita que aparecen indican una transformación de un 23% (véase Tabla 6.5). Hay que señalar que, en ambos grupos de probetas, los valores de B aumentan con el tiempo de exposición, como corresponde la evolución esperada. Así, la transformación de portlandita en calcita es más rápida para las probetas del Grupo In que en las del Grupo IIn.

Tabla 6.5. Relación de intensidades de pico de difracción de $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ respecto al pico de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dados mediante el parámetro B para los Grupos de probeta In y IIn de la zona más próxima a la superficie, tiempo de exposición 28 días y 90 días.

GRUPO In		GRUPO IIn	
B (28 días)	B (90 días)	B (28 días)	B (90 días)
2,1±0,1 (68%)	4,2±0,1 (81%)	0,3±0,1 (23%)	0,6±0,1 (38%)

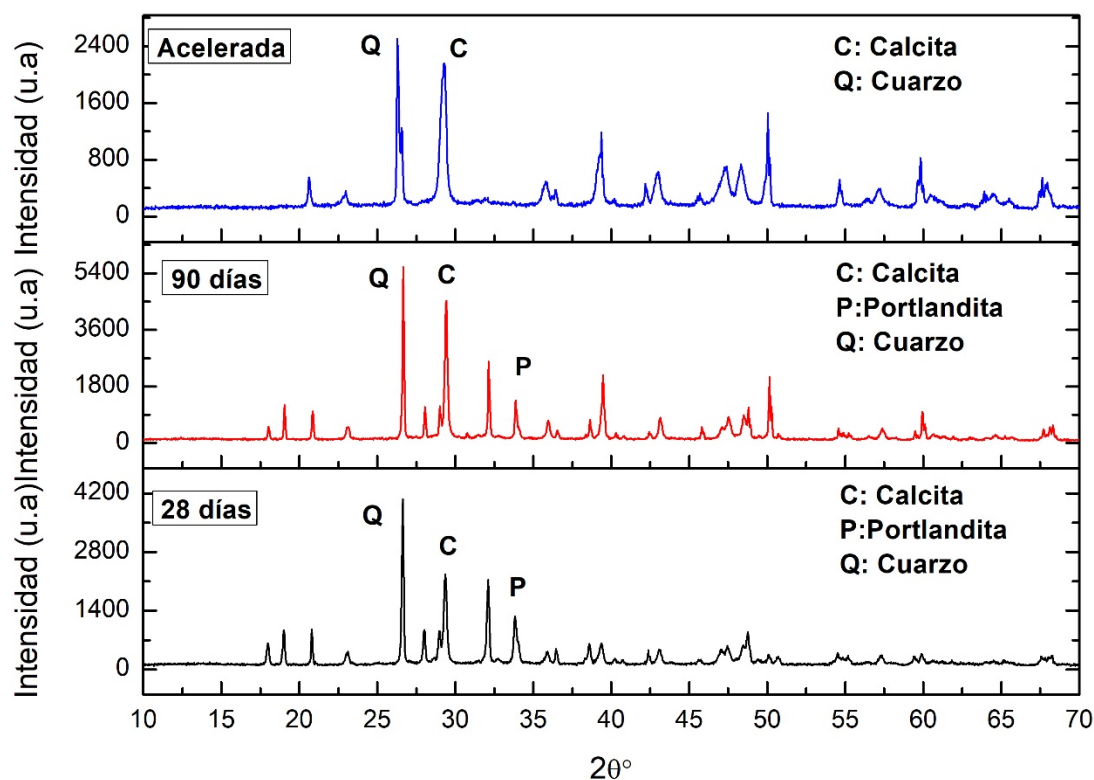


Figura 6.22. Gráfico que representa la evolución de la carbonatación en el tiempo de la zona más próxima a la superficie de un mortero del Grupo In.

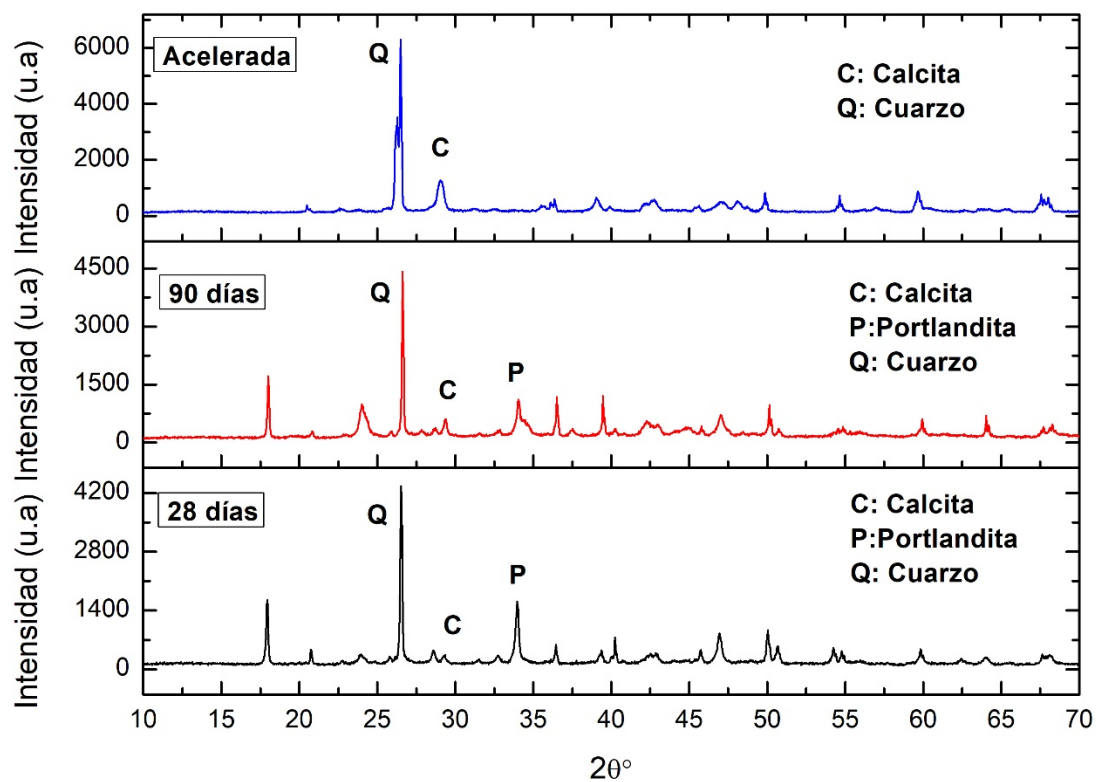


Figura 6.23. Gráfico que representa la evolución de la carbonatación en el tiempo de la zona más próxima a la superficie de un mortero del Grupo II n.

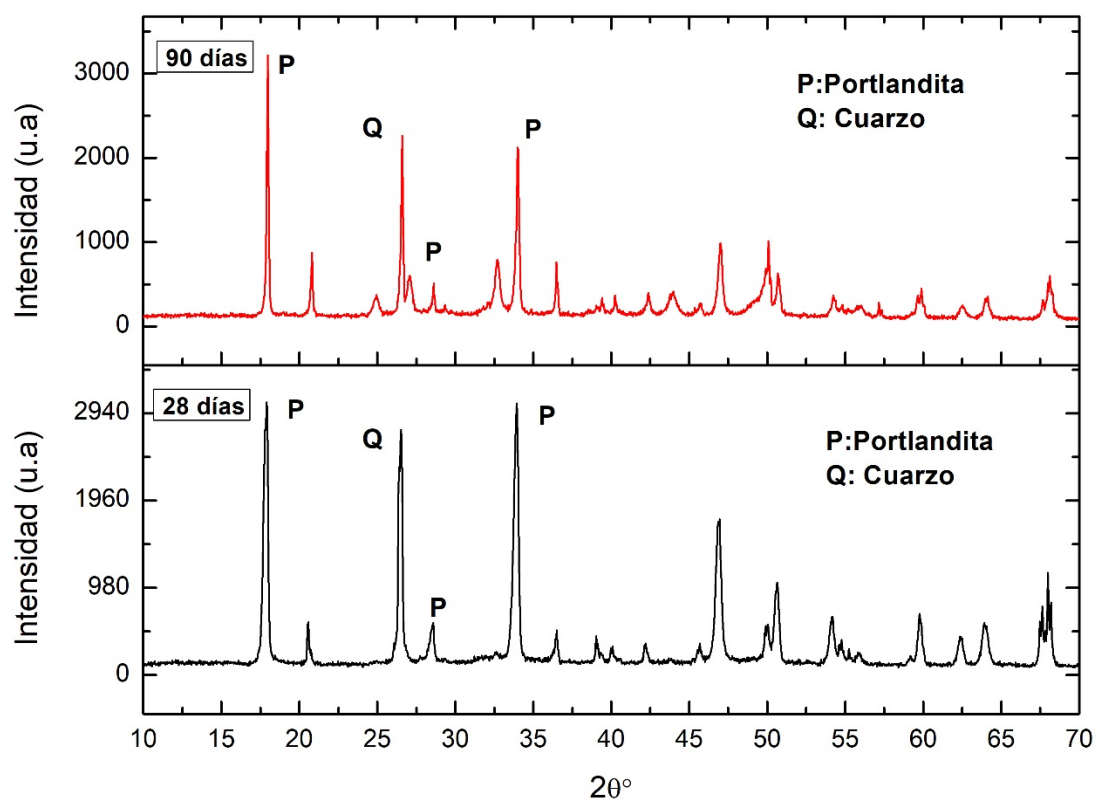


Figura 6.24. Gráfico que representa la evolución de la carbonatación en el tiempo de la zona interna de un mortero para Grupo In.

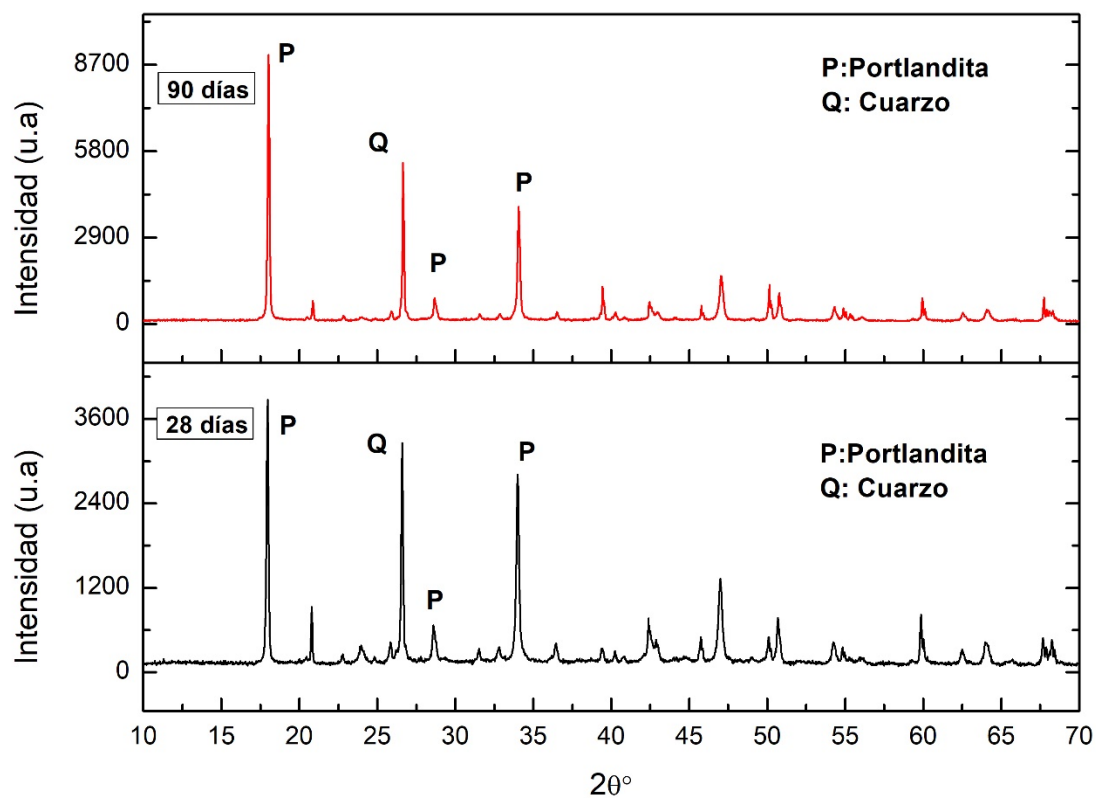


Figura 6.25. Gráfico que representa la evolución de la carbonatación en el tiempo de la zona interna de un mortero para Grupo IIIn.

c) Profundidad de carbonatación.

Finalmente, se estudia la dependencia de la profundidad de la carbonatación con el tiempo.

La mayor parte de los modelos existentes al respecto están basados en soluciones de la ecuación de difusión (ley de Fick), cuya formulación básica puede expresarse de la siguiente forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (6.7)$$

siendo C la concentración de CO₂, D el coeficiente de difusión, t el tiempo, y x la profundidad de penetración del CO₂.

La solución general de esta ecuación es:

$$C_x = C_0 + C_s \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \right] \quad (6.8)$$

siendo C_x la concentración de CO₂ a una profundidad x al cabo de un tiempo t, C₀ es la concentración inicial de CO₂, C_s es la concentración de CO₂ superficial, y erf(x) la función error de Gauss.

Nótese que la solución de la ecuación de Fick es de la forma $\frac{x}{\sqrt{t}}$. Por tanto, si se define una constante k como el valor $\frac{x}{\sqrt{t}}$ para el que la concentración de CO₂ toma un cierto valor umbral, resulta

$$x = k \cdot \sqrt{t} \quad (6.9)$$

donde x se expresa en mm y t en años. k es la velocidad de avance del frente de carbonatación.

En nuestro caso, y dado que la concentración de CO₂ está relacionada con el pH, se toma como valor de k el correspondiente al valor umbral de pH para el que la fenolftaleína no cambia de color.

Calculando k para ese tiempo, la Ecuación 6.9 se puede utilizar para predecir profundidades a diferentes edades de los morteros.

Por tanto, para estimar dicha profundidad se utiliza el test de fenolftaleína aplicada sobre las caras cortadas de las probetas de mortero, según lo detallado en la sección 2.2.3. Mediante dicha prueba, se calcula la profundidad de carbonatación midiéndola directamente en la probeta (véase Figura 6.27), estimándose la profundidad de penetración de CO₂ como el promedio de los espesores medidos alrededor de la muestra [26].

Se define la profundidad de carbonatación promedio para la cara 1 (C₁), a través de la siguiente ecuación.

$$C_1 = \frac{d1+d2+d3+d4+d5}{5} \quad (6.10)$$

donde $d1, d2, d3, d4, d5$ son las mediciones puntuales la profundidad de carbonatación.
En el caso de las caras C_2, C_3, C_4 , se realiza el mismo proceso de la Ecuación 6.10, obteniéndose el promedio de las mediciones puntuales en cada cara

La profundidad de carbonatación media, X se obtiene mediante:

$$X = \frac{C_1+C_2+C_3+C_4}{4} \quad (6.11)$$

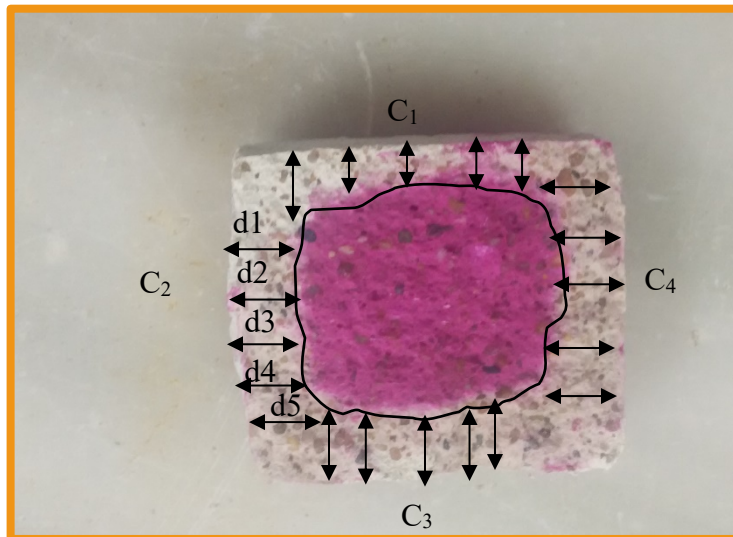


Figura 6.26. *Ejemplo de una probeta para el estudio Grupo IIn.*

Tabla 6.6. *Valores de profundidad en función del tiempo para los distintos grupos de probetas Grupo In ($k = 26 \pm 5 \text{ mm/año}^{0.5}$) y Grupo IIn ($k = 18 \pm 5 \text{ mm/año}^{0.5}$).*

Tipo de probeta	Tiempo (días)	Profundidad promedio (mm)
Grupo In	28	5
Grupo In	90	13
Grupo IIn	28	3
Grupo IIn	90	9

En la Tabla 6.6, se presentan los resultados de la profundidad de carbonatación obtenidos en diferentes tiempos. A la vista de los resultados, y teniendo en cuenta que el número de datos no permite un estudio estadístico riguroso, se observa que el avance del frente de carbonatación presenta una tendencia lineal con $t^{1/2}$ para los distintos tipos de morteros. Los valores de k que resultan son mayores para los morteros del Grupo In ($k = 26 \pm 5 \text{ mm/año}^{0.5}$) y que para los del Grupo IIn ($k = 18 \pm 5 \text{ mm/año}^{0.5}$). Debido al proceso de recristalización del sulfato sódico que como se ha visto provoca el deterioro y microfisuración del mortero facilitando el acceso del CO_2 al interior de la estructura. Datos que concuerdan con los obtenidos hasta ahora.

6.4.3 Estudio de las modificaciones en las propiedades físico-mecánicas.

6.4.3.1 Medidas de ultrasonido.

Con la finalidad de obtener información alternativa acerca de la calidad y homogeneidad de las probetas de morteros, se utiliza un método no destructivo a fin de dañar lo menos posible las muestras. El ensayo, por tanto, se basa en la velocidad del pulso ultrasónico a través del material (véase Sección 2.4.1). Esta técnica va a permitir valorar la evolución de la carbonatación que experimentan los morteros de cal en el transcurso del tiempo.

Las velocidades ultrasónicas en los diferentes tipos de morteros con carbonatación natural se muestran en la Tabla 6.7 y Tabla 6.8. Cada valor de V (V_x , V_y , V_z) corresponde al valor medio de las medidas tomadas en cada dirección del espacio (véanse Figura 6.28 y Figura 6.29).

También se representa V_m que es la media de las velocidades en cada dirección del espacio (véase Figura 6.30).

Tabla 6.7 *Tabla de velocidades para las probetas del Gupo In*

Días	GRUPO In (Probeta 1)				GRUPO In (Probeta 2)			
	V _x (m/s)	V _y (m/s)	V _z (m/s)	V _m (m/s)	V _x (m/s)	V _y (m/s)	V _z (m/s)	V _m (m/s)
20	1.076±17	1.387±15	1.035±14	1.166±15	1.071±13	1.379±12	1.083±17	1.178±14
28	1.142±14	1.348±10	991±18	1.161±14	1.130±10	1.360±16	1.000±16	1.163±14
37	1.187±18	1.390±17	1.017±13	1.198±16	1.180±11	1.398±13	1.012±13	1.197±12
42	1.208±11	1.437±14	987±16	1.211±14	1.210±14	1.440±12	1.008±10	1.220±18
90	1.349±13	1.478±10	1.083±12	1.304±12	1.350±18	1.476±11	1.100±12	1.309±14

Tabla 6.8. *Tabla de velocidades para las probetas del Grupo II_n.*

Días	GRUPO II _n (Probeta 1)				GRUPO II _n (Probeta 2)			
	V _x (m/s)	V _y (m/s)	V _z (m/s)	V _m (m/s)	V _x (m/s)	V _y (m/s)	V _z (m/s)	V _m (m/s)
20	1.188±12	1.392±16	1.167±14	1.250±14	1.171±12	1.395±13	1.149±14	1.239±13
28	1.237±19	1.439±10	1.090±12	1.256±20	1.223±11	1.450±15	1.094±11	1.256±12
37	1.289±15	1.417±12	1.109±17	1.272±22	1.298±11	1.420±17	1.106 ±17	1.275±22
42	1.330±12	1.443±11	1.120±10	1.298±16	1.329±12	1.445±15	1.113±13	1.296±20
90	1.470±10	1.490±11	1.157±14	1.372±12	1.462±10	1.481±11	1.158±11	1.368±16

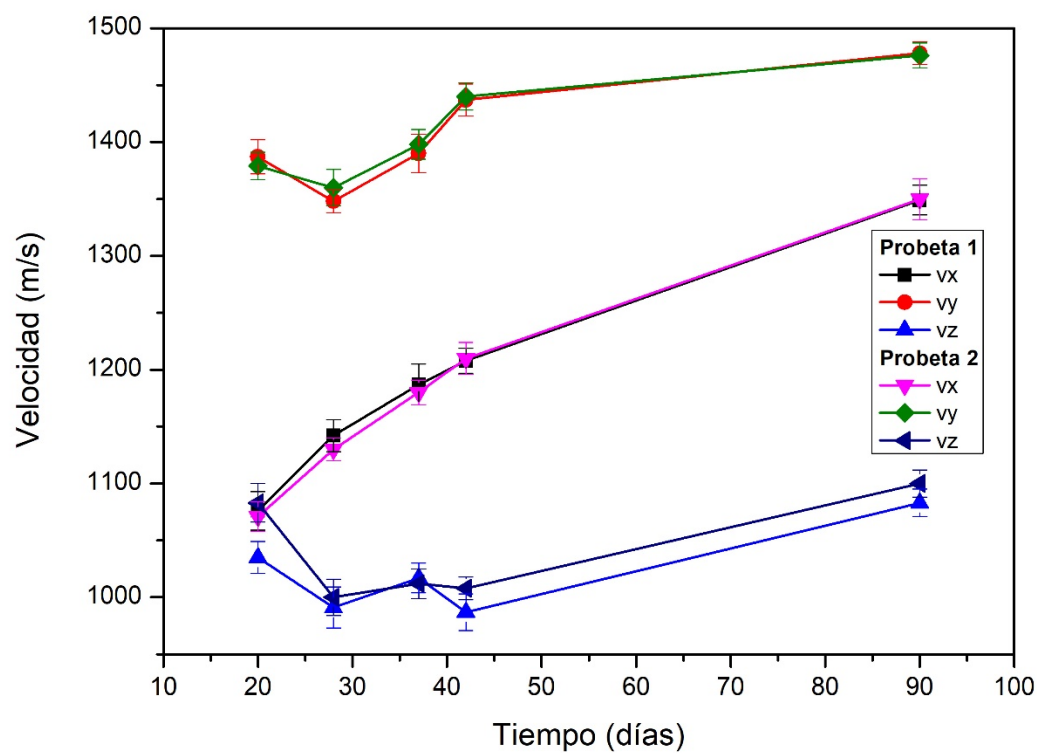


Figura 6.27. Variación de las componentes de la velocidad de propagación de ultrasonidos en dos probetas del Grupo In.

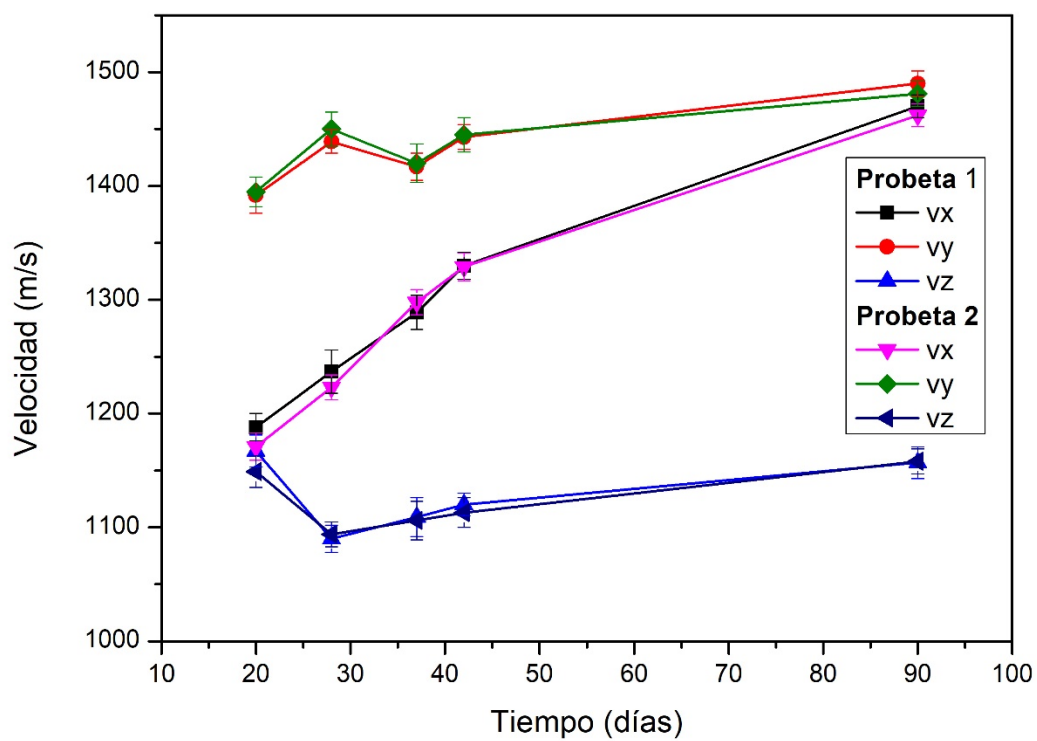


Figura 6.28. Variación de las componentes de la velocidad de propagación de ultrasonidos en dos probetas Grupo IIn.

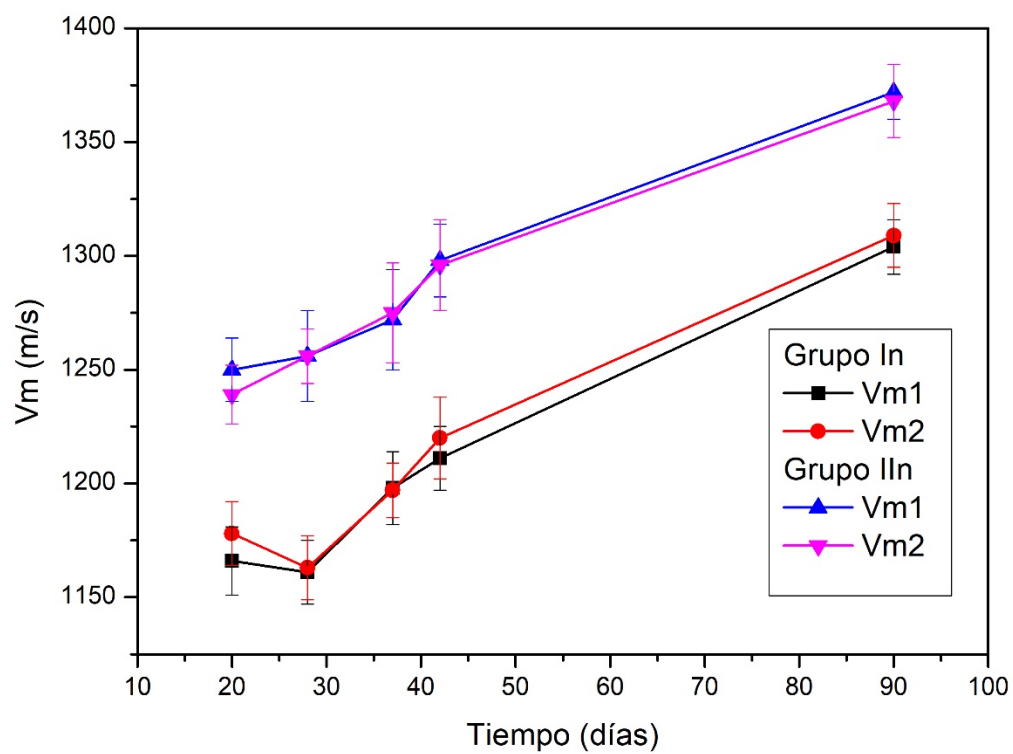


Figura 6.29. Gráfico que representa la velocidad media de propagación de las ondas ultrasónicas (V_m) frente al tiempo para los Grupos de morteros Grupo In y Grupo IIn.

La variación de la velocidad de los ultrasonidos, producida por los cambios en la composición mineralógica y estructura interna de la probeta, proporciona información sobre la cantidad de portlandita transformada en calcita por la carbonatación, las pérdidas por evaporación del agua de amasado, el endurecimiento de la pasta de cal, etc.

Se estudian ambos tipos las probetas tras 20, 28, 37, 42 y 90 días desde su desmoldado. Asimismo, se calculan las anisotropías total y relativa, definidas en el Sección 2.4.1.2 respecto al tiempo en el que se efectuaron los ensayos.

Con carácter general, se observa que las velocidades del ultrasonido son bajas en los primeros días, en todos los casos, por su pobre estructuración interna, que también se pone de manifiesto en su comportamiento errático hasta los 37 días de estudio.

A partir de los dos meses, el mortero se va endureciendo, produciendo un aumento de las velocidades en las tres direcciones del espacio, lo que puede ser atribuible al aumento de la estructuración interna, se está produciendo formación de calcita, sin llegar a alcanzar su valor límite por ser la carbonatación aún incompleta [19].

Los valores más bajos, en ambos grupos de probetas, son los de V_z , que es la dirección perpendicular al plano de compactación. Esto puede deberse a la formación de discontinuidades durante su fabricación a lo largo de dicha dirección. Por el contrario, los valores más altos corresponden a las direcciones V_x , V_y que son las paralelas al plano de compactación.

En cuanto a los valores medios, V_m , (Figura 6.23) se observa que, en ningún caso, superan los 1400 m/s a los 90 días. Esto indica la formación de una matriz homogénea por el sellado de los poros y fisuras debido a la formación de calcita pues el volumen molar de ésta es $37 \text{ cm}^3/\text{mol}$ frente a $33,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ de la portlandita y se forma 1 mol de $\text{CaCO}_3/\text{mol Ca}(\text{OH})_2$.

Los mayores valores de la velocidad se dan en los morteros del Grupo IIn. Hay que recordar que la velocidad del sonido en un medio material aumenta con la rigidez y/o volumen específico crecientes. Así, este dato indica una mayor rigidez y, por tanto, una estructura más regular de los morteros que contienen sulfato bórico. Ciertamente, el medio es menos poroso, es decir, más denso lo que contribuye a una disminución de la velocidad por lo que, en esa concurrencia de efectos, el aumento de la rigidez predomina. También se puede concluir que, al ser la velocidad del ultrasonido más baja en los morteros del Grupo In, estos presentan estructura menos compacta y más porosa que las del Grupo IIn [27].

CAPÍTULO 6. VALORIZACIÓN DEL HIDRÓXIDO DE CALCIO (Ca (OH)₂).

En lo que se refiere a las anisotropías, tanto total (ΔM) como relativa (Δm), los datos no han aportado resultados concluyentes (véanse Tabla 6.9 y Tabla 6.10), no se observa una tendencia clara, debido a la escasez de los tiempos de estudio.

Tabla 6.9. *Valores de anisotropía total (ΔM) y anisotropía relativa (Δm) de probetas de morteros del Grupo In para distintos intervalos de tiempo transcurridos desde su desmoldado.*

Días	Grupo In (probeta 1)		Grupo In (probeta 2)	
	ΔM (%)	Δm (%)	ΔM (%)	Δm (%)
20	16 \pm 2	25 \pm 3	11 \pm 2	25 \pm 2
28	20 \pm 2	16 \pm 2	19 \pm 2	18 \pm 2
37	21 \pm 2	15 \pm 3	21 \pm 2	16 \pm 2
42	25 \pm 2	17 \pm 4	23,9 \pm 1,5	17 \pm 2
90	23,3 \pm 1,5	9 \pm 2	22 \pm 2	8 \pm 2

Tabla 6.10. *Valores de anisotropía total (ΔM) y anisotropía relativa (Δm) de probetas de morteros del Grupo IIn para distintos intervalos de tiempo transcurridos desde su desmoldado.*

Días	Grupo IIn (probeta 1)		Grupo IIn (probeta 2)	
	ΔM (%)	Δm (%)	ΔM (%)	Δm (%)
20	9 \pm 2	16 \pm 2	10 \pm 2	17 \pm 2
28	18 \pm 2	15 \pm 2	18 \pm 2	16 \pm 2
37	20 \pm 2	9 \pm 2	19 \pm 2	9 \pm 2
42	19,2 \pm 1,4	8 \pm 2	20 \pm 2	8 \pm 2
90	21,7 \pm 1,5	1,3 \pm 1,1	21,3 \pm 1,3	1,3 \pm 1,2

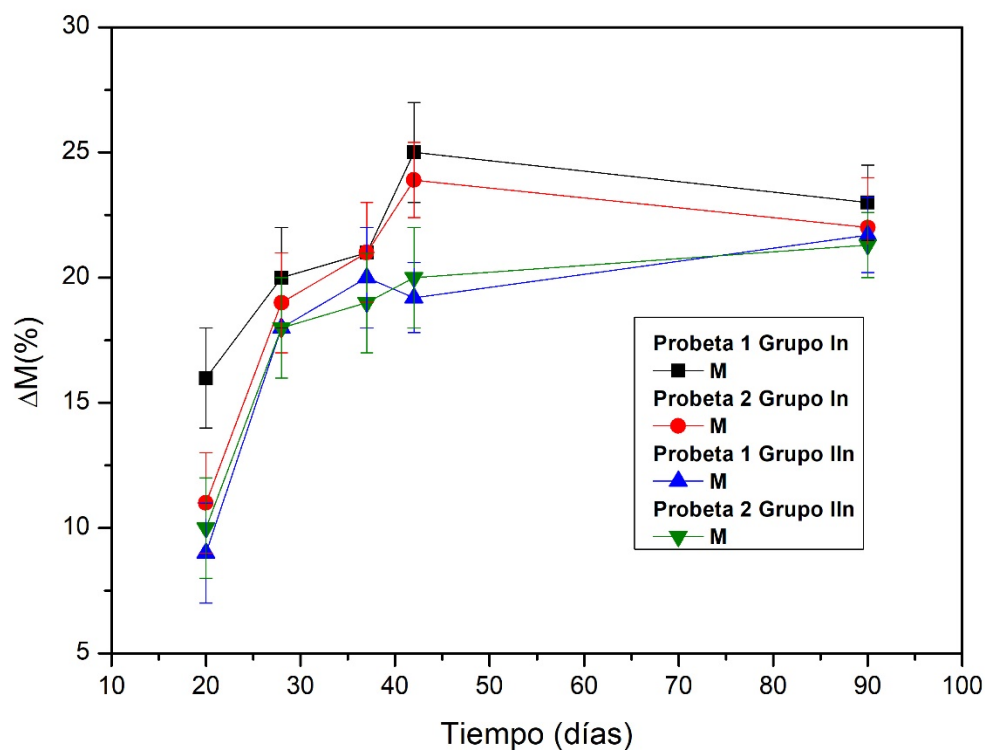


Figura 6.30. Gráfica que representa la anisotropía total (ΔM) para los distintos grupos de probetas Grupo In y Grupo IIn en función del tiempo transcurrido desde su desmoldado.

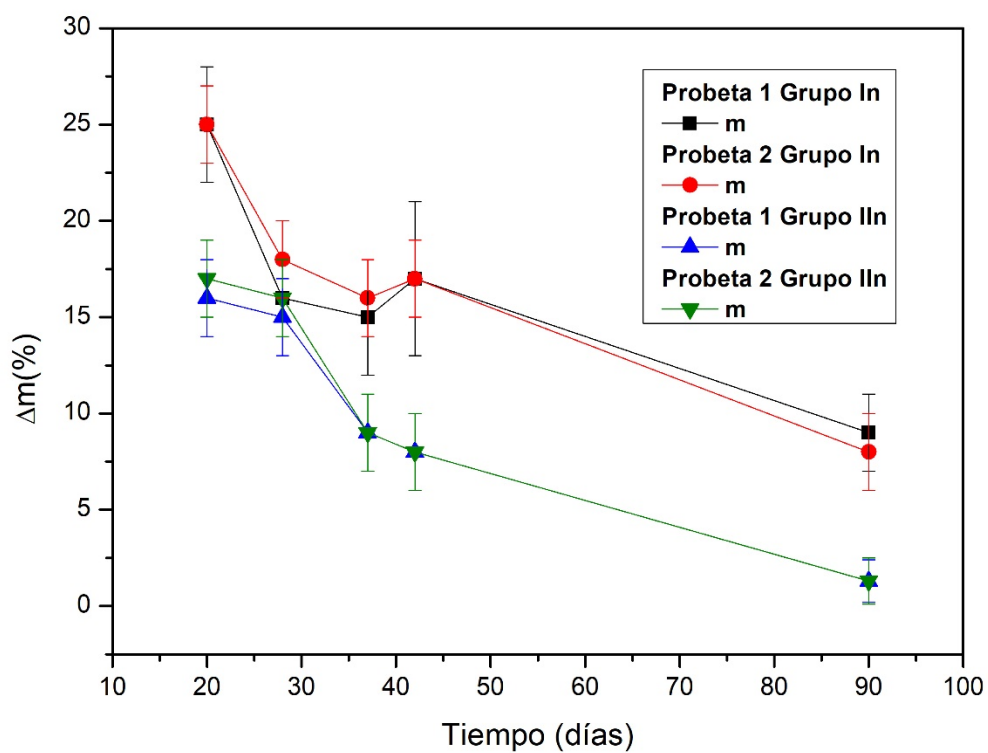


Figura 6.31. Gráfica que representa la anisotropía relativa (Δm) para los distintos grupos de probetas Grupo In y Grupo IIn en función del tiempo transcurrido desde su desmoldado.

En general, para tiempos mayores que 28 días, los valores más altos corresponden a la anisotropía total, para ambos Grupo de morteros Grupo In y Grupo IIn (véase Figura 6.31) , lo cual indica que existe una anisotropía más marcada entre la velocidad perpendicular al plano de compactación y las paralelas a dicho plano, lo que se interpreta como la consolidación de ligeras discontinuidades a lo largo del eje z. Además se puede destacar que los mayores valores de las anisotropías relativa se dan en los ensayos más tempranos (véanse Tabla 6.9 y Tabla 6.10). Entonces la estructura interna es más inestable y mayor la desorganización, debido, posiblemente, a que el mortero se está carbonatando y el agua del amasado evaporándose, causando su retracción. Luego la anisotropía se reduce a medida que el mortero se va estabilizando, hasta hacerse constantes cuando toda el agua de amasado se ha evaporado, deteniéndose la retracción, aún con la carbonatación incompleta.

Un aspecto, que generalmente no se contempla, es la contribución a la anisotropía del deterioro del mortero por cristalización de las sales que contiene. Así, las probetas del Grupo In presentan mayor anisotropía total que las del de Grupo IIn. Esta cristalización, como se ha indicado, genera descamaciones y fisuras, que aumentan la anisotropía.

Tabla 6.11. Representación de la densidad real, aparente y porosidad abierta para las probetas de mortero del Grupo I.

GRUPO I			
Edad (días)	Densidad real (g/cm^3)	Densidad aparente (g/cm^3)	Porosidad (%)
28	2,74	1,64	40
90	2,66	1,65	38
P. acelerado	2,77	1,91	31

Tabla 6.12. Representación de la densidad real, aparente y porosidad abierta para las probetas de mortero Grupo II.

GRUPO II			
Edad (días)	Densidad real (g/cm^3)	Densidad aparente (g/cm^3)	Porosidad (%)
28	2,74	1,73	37
90	2,73	1,75	36
P. acelerado	2,87	2,03	29

6.4.3.2. Porosidad.

a) Distribución de poros.

La porosimetría de intrusión de Hg ayuda a establecer las características más notorias de la porosidad de los morteros. Así, se puede evaluar la influencia del Na_2SO_4 en su estructura y, por tanto, en sus prestaciones, pues es en los poros donde se instalan [28].

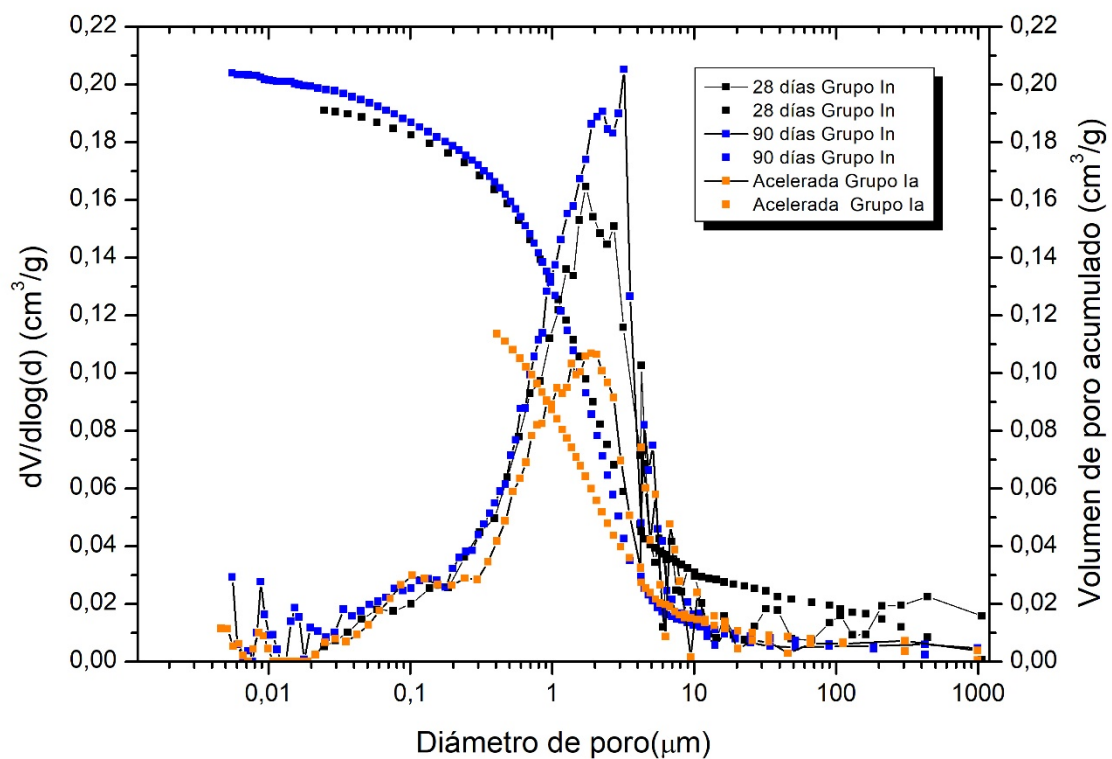


Figura 6.32. Distribución de tamaño de poros de las probetas del Grupo I.

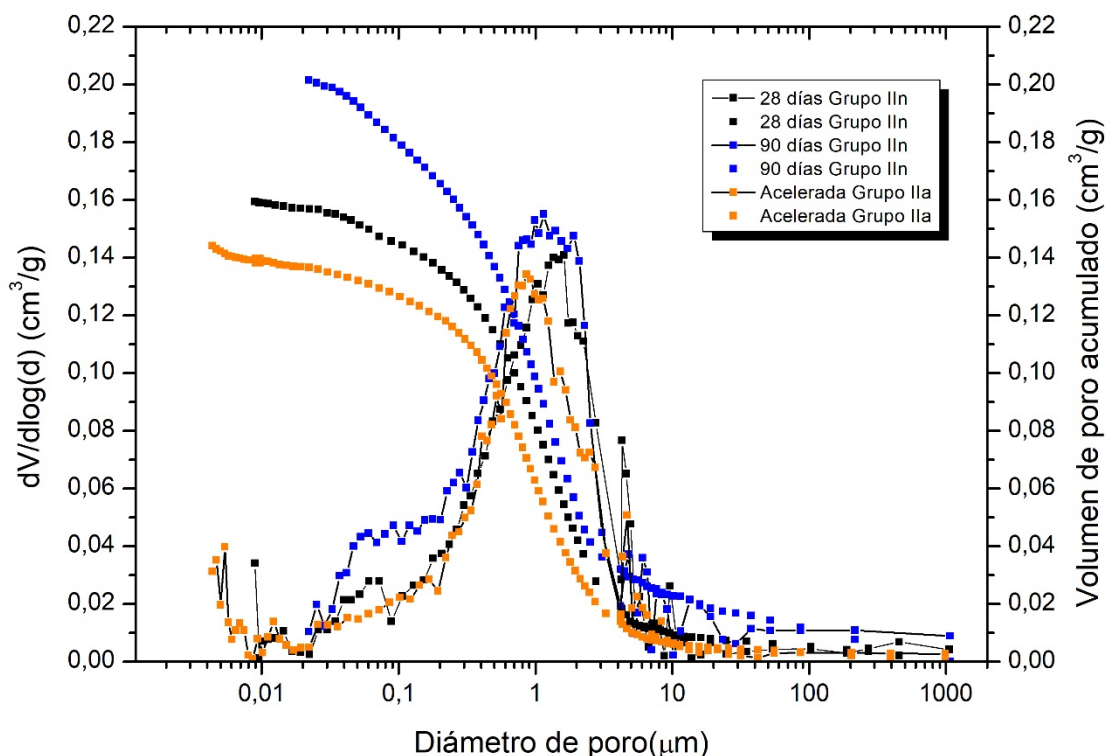


Figura 6.33. Distribución de tamaño de poros de las probetas del Grupo II.

En la Figura 6.33 y Figura 6.34 se representan las variaciones de las distribuciones de tamaño de poros en las probetas, tanto en un proceso de carbonatación natural como en las sometidas al proceso de carbonatación acelerada.

En los morteros del Grupo In (véase Figura 6.33), a los 28 días de curado de la probeta, se observa una distribución de poros unimodal con tamaños de poro comprendidos entre 0,1 y 10 μm , con un máximo en $\sim 3 \mu\text{m}$. En la muestra con 90 días se observa una disminución de

población de poros, con su máximo en $\sim 2\mu\text{m}$, porque la calcita crece en las paredes de los poros. La calcita tiene un volumen molar un 12% mayor que el de la portlandita [29,30] por lo que el tamaño de poro se reduce.

En los morteros carbonatados aceleradamente [35,36] se observa una rápida disminución del tamaño de poros, con la consiguiente disminución de la porosidad total (véase Tabla 6.11). La moda de la distribución está en $\sim 2\mu\text{m}$.

En los morteros del Grupo II, a los 28 días de la preparación de la probeta, se observa una población de poros comprendida entre 0,1 y $10\mu\text{m}$, con un máximo en $\sim 1,5\mu\text{m}$. En la probeta de 90 días no hay prácticamente variación de la distribución de poros respecto de la anterior. Esto se debe a que la carbonatación en este tipo de morteros es mucho más lenta, como se ha visto en anteriormente. Para los morteros sometidos a carbonatación acelerada se observa una reducción de la porosidad total (véase Tabla 6.12). El máximo se encuentra en $\sim 1\mu\text{m}$.

Con carácter general, se puede concluir que:

- Los morteros del Grupo I presentan mayor porosidad que los del Grupo II, lo que concuerda con la mayor consistencia de estos, pues, al contrario de aquellos, no se disgregan al tacto. La porosidad en, cualquier caso, es mayor en los morteros más frescos, disminuyendo a medida que el mortero va madurando. Esto se debe al crecimiento de la calcita en poros o fisuras que, al cerrarlos total o parcialmente, mejora la continuidad de la matriz. Esto produce un aumento de rigidez y, por tanto, un incremento de la velocidad de propagación de las ondas ultrasónicas.
- Las probetas del Grupo II muestran un menor cambio temporal en la distribución de poros cerca de la moda respecto a las del Grupo I. Esto se atribuye a la presencia de Na_2SO_4 . Este agente exógeno instalado en los poros, al cristalizar, genera un intenso fenómeno disruptivo. Los cristales de este sulfato crecen hasta que exceden el tamaño de poro, modificando la estructura interna del material, bien generando una nueva porosidad o bien haciendo perder cohesión intergranular. Entonces, la porosidad se convierte en un actor muy influyente en el comportamiento del material. Los cristales crecen preferentemente en los poros grandes y, cuando para el proceso de relleno, la cristalización puede continuar en los poros más pequeños [31,32], precisamente en estos poros es donde es más acusado el daño. En la (Figura 6.25, arriba) se observa que, a los 90 días, la moda de la distribución está en $\sim 2\mu\text{m}$, tamaño para el cual el fenómeno disruptivo descrito produce importantes daños.

6.4.3.3. Propiedades mecánicas.

Se evalúan las resistencias a flexión y compresión de los morteros. Buenos comportamientos de estas resistencias, particularmente a compresión, se consideran requisitos esenciales para cualquier mortero [37,38]. Los factores que les afectan son numerosos. Tanto los intrínsecos (estructura, composición mineral, porosidad) como los extrínsecos (condiciones ambientales y del procedimiento de ensayo utilizado) son importantes (véase Capítulo 2).

Los datos de los ensayos correspondientes se representan en la Tabla 6.13. Se da la media aritmética de los resultados de todos los ensayos realizados en cada caso.

En cuanto a la resistencia a la flexión, tanto en las probetas del Grupo I como del Grupo II aumenta con el tiempo. Para las del Grupo In, crece un 100% el de la probeta con 90 días respecto del de 28 días, y un 40 % las de las análogas del Grupo IIn, cuyos valores, por otra parte, son claramente más altos que los de su contraparte del Grupo In.

Los morteros del Grupo IIa tienen su resistencia a la flexión mucho mayor que la de sus homólogos del Grupo Ia. Este resultado se debe, sin duda, a la alta porosidad de los primeros.

Además, la resistencia a compresión también crece con el envejecimiento, aunque siempre en menor medida en los morteros de Grupo I que en los del Grupo II. La máxima resistencia a la compresión se obtiene en los morteros del Grupo IIa, 4 N/mm^2 . Estos datos concuerdan con la facilidad de su desmolde, pues adquieren consistencia en los primeros días. Además, las observaciones con SEM ponen de manifiesto una buena cohesión entre el conglomerante y el árido. Por otro lado, los morteros del Grupo I presentan un aspecto distinto. Su desmoldado es dificultoso y hay signos de eflorescencia, lo que es congruente con su baja velocidad de propagación de ultrasonido, que apunta la presencia de discontinuidades. Esto se contrapone con los morteros del Grupo II, en los que la velocidad es mayor por haber menos poros y fisuras.

Hay que señalar la importancia de sustituir el sulfato de sodio por el de bario, ya que aumenta considerablemente la resistencia mecánica, pues, al ser el BaSO_4 insoluble, la cohesión entre la matriz y el árido mejora, reduciendo el deterioro propio de los materiales porosos. Los datos de la bibliografía indican esto mismo, pues se demuestra [33,34] que la presencia del sulfato de bario en morteros de base de cal tiene un efecto físico sobre las características del espacio poroso del mortero. También queda demostrado que este aditivo mejora la durabilidad del mortero.

Tabla 6.13. Valores de los ensayos a flexión y compresión para ambos grupos de probetas Grupo I y Grupo II. Se representa la media obtenida para las probetas tomadas en los distintos días de ensayo para los distintos grupos de probetas Grupo I y Grupo II.

PROCESO DE CARBONATACIÓN NATURAL				
GRUPO I	Resistencia a Flexión N/mm ²		Resistencia a Compresión N/mm ²	
	28 días	90 días	28 días	90 días
	In	0,3±0,1 0,6±0,1	0,8±0,1	1,3±0,1
GRUPO II	Resistencia a Flexión N/mm ²		Resistencia a Compresión N/mm ²	
	28 días	90 días	28 días	90 días
	II _n	1,0±0,1 1,4±0,1	1,2±0,1	1,7±0,2
PROCESO DE CARBONATACIÓN ACELEDADA				
GRUPO I	Resistencia a Flexión N/mm ²		Resistencia a compresión N/mm ²	
	21 días en cámara.		21 días en cámara.	
I _a	0,8±0,1		1,5±0,2	
GRUPO II	Resistencia a Flexión N/mm ²		Resistencia a compresión N/mm ²	
	21 días en cámara.		21 día en cámara	
II _a	2,6±0,1		4,0±0,2	

6.5. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] E. Hansen, E. Doehne, J. Fidler, J. Larson, B. Martin, M. Matteini, C. Rodríguez-Navarro, E. Sebastian Pardo, C. Price, A. Tagle, J.M. Teutonico, N. Weiss, *A review of selected inorganic consolidants and protective treatments for porous calcareous materials*, Rev. Conserv. 4 (2003) 13-25.
- [2] I. Karatasios, V. Kilikoglou, B. Colston, P. Theoulakis, D. Watt, *Setting process of lime-based conservation mortars with barium hydroxide*. Cement. Concrete. Res. 37 (2007) 886–893.
- [3] C. Cárdenas-Escudero, V. Morales-Flórez, R. Pérez-López, A. Santos, L. Esquivias, *Procedure to use phosphogypsum industrial waste for mineral CO₂ sequestration*, J. Hazard. Mater. 196 (2011) 431–435.
- [4] C. Rodríguez-Navarro, E. Doehne, E. Sebastian, *How does sodium sulfate crystallize? Implications for the decay and testing of building materials*, Cement. Concrete. Res. 30 (2000) 1527-1534.
- [5] D. Camuffo, C. Bertolin, C. Amore, A. Bergonzini, P. Brimblecombe, *Thenardite-Mirabilite cycles in historical buildings*, 9th Indoor Air Quality meeting Chalon Indoor Air Quality meeting, 21th-23th April 2010, Chalon-sur-Saone, France
- [6] T.A. Saidov, L. Pel, K. Kopinga, *Sodium sulfate salt weathering of porous building materials studied by NMR*, Mater. Struct. 50 (2017) 145.
- [7] R. J. Detwiler, P.J. Monteiro, *Texture of calcium hydroxide near the cement paste-aggregate interface*, Concrete. Res. 18 (1988) 823-829.
- [8] G. Mascolo, M.C. Mascolo, A. Vitale, O. Marino, *Microstructure evolution of lime putty upon ageing*, J. Cryst. Growth. 312 (2010) 2363–2368.
- [9] M. G. Margalha, A.S. Silva, M. Do Rosário Veiga, J. De Brito, R.J. Ball, G.C. Allen, *Microstructural changes of lime putty during aging*, J. Mater. Civ. Eng. 25 (2013) 1524-1532.
- [10] A. Rattazzi, *Conosci il Grassello di Calce? Origine, produzione, impiego del grassello di calce in architettura, nell'arte e nel restauro, Monofalcone*, Edicom, Italia (2007).
- [11] J. R. Rosell Amigó, *Aportaciones al conocimiento del comportamiento deformacional de pastas de cal. Tamaño y formas de las partículas y su viscosidad*, Tesis Doctoral, UPC (2013).
- [12] UNE-EN 1015-11:2000/A1:2007 Método de ensayo de los morteros para albañilería.
- [13] *Conservación y curado de probetas de morteros. Extraído de la norma EN 1015-11:1999*.
- [14] G.W. Scherer, *Stress from crystallization of salt*, Cem. Concr. Res. 34 (2004) 1613–1624.

- [15] M. Steiger, S. Asmussen, *Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials: the phase diagram $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ and the generation of stress*, Geochim. Cosmochim. Acta. 72 (2008) 4291–4306.
- [16] H.H. Bache, G.M. Idorn, P. Nepper-Christensen, J. Nielsen, *Morphology of Calcium Hydroxide in Cement Paste*, In: Special Report 90, Symposium on Structure of Portland Cement Paste and Concrete, Highway Research Board, Washington. (1966) 154–74
- [17] S. Dimond, *The microstructure of cement paste and concrete—a visual primer*, Cem. Concr. Compos. (26) (2004) 919–933.
- [18] J.A. Sánchez, J. Barrios, A. Barrios, A.R. Arellano Agudo, *The shrinkage in lime mortars*, Mater. Construct. 47 (1997) 17–28.
- [19] O. Cazalla, *Morteros de cal Aplicación en el patrimonio histórico*. Tesis doctoral. Universidad de Granada. Departamento de mineralogía y petrología (2002).
- [20] C. Rodríguez-Navarro, O. Cazalla, K. Elert, E. Sebastian, *Liesegang pattern development in carbonating traditional lime mortars*, Proc. R. Soc. Lond., A Math., 458 (2002) 2261–2273.
- [21] R.E. Liesegang, *Ueber einige Eigenschaften von Gallerten*, Naturwissenschaftliche Wochenschrift. 11 (1896) 353–362.
- [22] J. D. Rodrigues, *Liesegang rings in differential deterioration patterns of lime mortars*, J. Cult. Herit. 21 (2016) 819–822.
- [23] K. H. Stern, *The Liesegang Phenomenon*, Chem. Rev. 54 (1954) 79–99.
- [24] **Liesegang rings (geology)**
[https://en.wikipedia.org/wiki/Liesegang_rings_\(geology\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Liesegang_rings_(geology))
- [25] A. Aulet, G. Cetrangolo, L. Domenech, C. Romay, S. Sabalsagaray, E. Dalchiele, A. Morquio, *Estudios Morfológicos y Físico Mecánicos de morteros de cal del Patrimonio Arquitectónico*, Rehabend. Burgos (2016), España
- [26] Adol. R. Campos Silva, G. Fajardo, J.M. Mendoza-Rangel, *Study of carbonation behavior in reinforced concrete in natural and accelerated conditions*. Concr. cem. investig. desarro. 8 (2016) 14–34.
- [27] L. A. Quintero Ortiz, J. Herrera, L. Corzo. J. García, *Relationship between compressive strength and porosity of concrete evaluated from ultrasonic*, Rev. ion. 24 (2011) 69–76.
- [28] M. A. Guerrero Montes, *Diagnostico del estado de alteracion de la piedra del palacio consistorial de Sevilla*. Universidad de Sevilla. Tesis Doctoral (1990).
- [29] D.R. Moorehead, *Cementation by the carbonation of hydrated lime*, Cem. Concr. Res. 16 (1986) 700–708.
- [30] R.M. Dheilily, J. Tudo, Y. Sebai bi, M. Que'neudec, *Influence of storage conditions on the carbonation of powdered $\text{Ca}(\text{OH})_2$* , Constr. Build. Mater. 16 (2002) 155–161

- [31] E. M. Winkler, P.C. Singer, *Grystallitation pressure of salts in Stone and concrete*, Geol. Soc. Am. Bull. 83 (1972) 3059-3514.
- [32] R. Flatt, N.A. Mohamed, F. Caruso, H. Derluyn, J. Desarnaud, B. Lubelli, R.M.E. Marzal, L. Pel, C. Rodriguez-Navarro, G.W. Scherer, N. Shahidzadeh, M. Steiger, *Predicting salt damage in practice: a theoretical insight into laboratory tests*, RILEM Tech. Lett. 2 (2017) 108-118.
- [33] I. Karatasios, V. Kilikoglou, P. Theoulakis, B. Colston, D. Watt, *Sulphate resistance of lime-based barium mortars*, Cem. Concr. Compos.30 (2008) 815-821.
- [34] A. Zezulová, T. Stanek, T. Opravil, *The influence of barium sulphate and barium carbonate on the Portland cement*, Procedia Eng. 151 (2016) 42-49.
- [35] O. Cazalla, C. Rodríguez Navarro, E. Sebastián, G. Cultrone, M.J. de la Torre, *Aging of lime putty: effect on traditional lime mortar carbonation*, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2001) 1070–1076.
- [36] G. Cultrone, T. E. Sebastián, M. Ortega Huertas, *Forced and natural carbonation of lime-based mortars with and without additives: Mineralogical and textural changes*. Cement. Concrete. Res. 35 (2005) 2278– 2289.
- [37] F. J. Alejandro Sánchez, *Historia, caracterización y restauración de morteros*, Universidad de Sevilla. Secretariado de Publicaciones, Instituto Universitario de Ciencias de la Construcción (2002).
- [38] F. J. Alejandro Sanchez, *El albero como árido en los morteros de cal. Influencia de la adición de humo de sílice*, Tesis de Licenciatura Unv. Sevilla (1996).

Capítulo 7 . METODOLOGÍAS PARA LA EVALUACIÓN DEL RIESGO AMBIENTAL.

7.1. INTRODUCCIÓN.

El presente capítulo se centra en establecer el impacto que generan los residuos y subproductos a partir de las características de toxicidad por lixiviación. Como uno de los residuos precursores, el fosfoyeso, se ajusta al perfil TENORM (*Technologically-Enhanced Naturally-Occurring Radioactive Materials*) según la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA), se va a estudiar las posibles implicaciones ambientales para las pertinentes medidas de prevención. Se desarrolla e implementa el procedimiento de lixiviación característica de toxicidad TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) para el estudio de las fases obtenidas para cada tratamiento químico, así como los residuos objetos de este estudio.

7.2. MÉTODO Y PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR LA TOXICIDAD DE LOS RESIDUOS Y SUBPRODUCTOS OBTENIDOS.

7.2.1. Método de lixiviación. Test TCLP.

En Estados Unidos se inicia la formulación de métodos para realizar ensayos de extracción y obtener así características de toxicidad. El método de característica de toxicidad TC (*Toxicity Characteristic*), desarrollado por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA), y con el tiempo modificado constituye la prueba TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure 1311 US-EPA*) [1], Procedimiento de Lixiviación Característico de Toxicidad, método EPA 1311. Este test es adecuado para determinar la movilidad de compuestos, tanto orgánicos como inorgánicos, presentes en líquidos, sólidos y residuos multifásicos.

1. Evaluaciones preliminares.

En primer lugar, se debe realizar una evaluación preliminar a una alícuota de, al menos, 100 g de residuo. Esta alícuota no necesariamente constituye la muestra definitiva que se somete al test TCLP. Tal evaluación preliminar considera: la determinación del contenido de sólidos en el residuo, la necesidad de realizar una reducción del tamaño de las partículas de la fase sólida (si la hubiese y ésta fuera mayor al 0,5% en peso de la muestra) y la definición del tipo de solución lixivante que se requiere para realizar la extracción de los constituyentes.

- **Determinación del contenido de sólidos.**

El contenido de sólidos se define como la fracción de la muestra de la cual no se puede forzar a salir más líquido por presión. Para desechos 100% sólidos no es necesario realizar esta determinación. Si el residuo es líquido o una mezcla de fases, se requerirá realizar la separación líquido/sólido para posteriormente determinar el contenido de sólidos.

- **Reducción del tamaño de partícula.**

Para los desechos con un porcentaje de sólidos $>0,5\%$ o un desecho 100% sólido se debe evaluar si este requiere reducción de tamaño de partículas. Esto es necesario cuando los sólidos tienen un área superficial específica igual o mayor de $3,1 \text{ cm}^2/\text{g}$, o si los sólidos presentan un tamaño mayor de 9,5 mm (0,375 pulgadas) en su menor dimensión. Se puede realizar la evaluación a la vista, o en el caso de tener dudas, pasar la fase sólida a través de un tamiz estándar de 9,5 mm (0,375 pulgadas). Si quedan partículas retenidas, hay que reducir el tamaño de partícula machacándola, cortándola, moliéndola hasta llegar al área superficial o tamaño requerido.

- **Determinación de la solución lixiviante apropiada para la extracción.**

Se aplica para muestras con porcentaje de sólidos $>0,5\%$ si se va a realizar extracción para constituyentes no-volátiles. Se utilizan dos tipos de fluidos de extracción según el pH de la solución lixiviante. Estos fluidos se preparan de las siguientes maneras:

Fluido de extracción nº.1. Se diluye 5,7 mL de ácido acético glacial concentrado (17,5 N) en 500 mL de agua grado reactivo y se adiciona 64,3 mL de NaOH 1N y se afora a un litro. El pH debe ser $4,93 \pm 0,05$

Fluido de extracción nº. 2. Se diluye 5,7 mL de ácido acético glacial concentrado con agua destilada hasta un volumen de un litro. El pH debe ser de $2,88 \pm 0,05$.

- a) Se pesa una pequeña submuestra de la fase sólida del desecho, se realiza la reducción de tamaño de partícula (si fuese necesario) y se toman 5 g en un vaso de precipitado o erlenmeyer de 500 mL.
- b) Se agrega 96,5 mL de agua destilada al vaso, que se cubre con un vidrio de reloj y se agita vigorosamente durante 5 min con un agitador magnético.
- c)

- d) Se mide y registra el pH. Si éste es < 5 , el fluido de extracción a utilizar con esta muestra es el n°.1
- e) Si el pH > 5 , se agrega y mezcla 3,5 mL de HCl 1N, se cubre con vidrio de reloj y calienta hasta 50°C, manteniendo la mezcla a esa temperatura durante 10 min.
- f) Se deja enfriar la solución hasta temperatura ambiente y se registra el pH. Si el pH es < 5 , se utiliza el fluido de extracción n°. 1, si el pH es > 5 se utiliza el fluido de extracción n°. 2

Todos los reactivos que se utilizan son grado reactivo a menos que se mencione explícitamente otro grado.

2. Ensayo TCLP.

Para evaluar la efectividad de la inmovilización de los diferentes componentes y, además, poder obtener el grado de toxicidad asociado a los diferentes residuos, se realiza el ensayo de lixiviación TCLP.

Para residuos que contienen más de un 0,5% de sólidos, la fase líquida, si la hay, se separa de la fase sólida y se reserva para posteriores análisis. Si fuese necesario, se reduce el tamaño de partícula de la fase sólida, se pesa y mezcla con una cantidad de fluido extractante igual a 20 veces el peso de la fase sólida. Se coloca en un sistema rotatorio que se hace girar a 30 ± 2 rpm durante 18 horas. La temperatura se debe mantener en $22 \pm 3^\circ \text{C}$. En la Figura 7.1 se presenta el diagrama de bloques del ensayo de lixiviación TCLP.

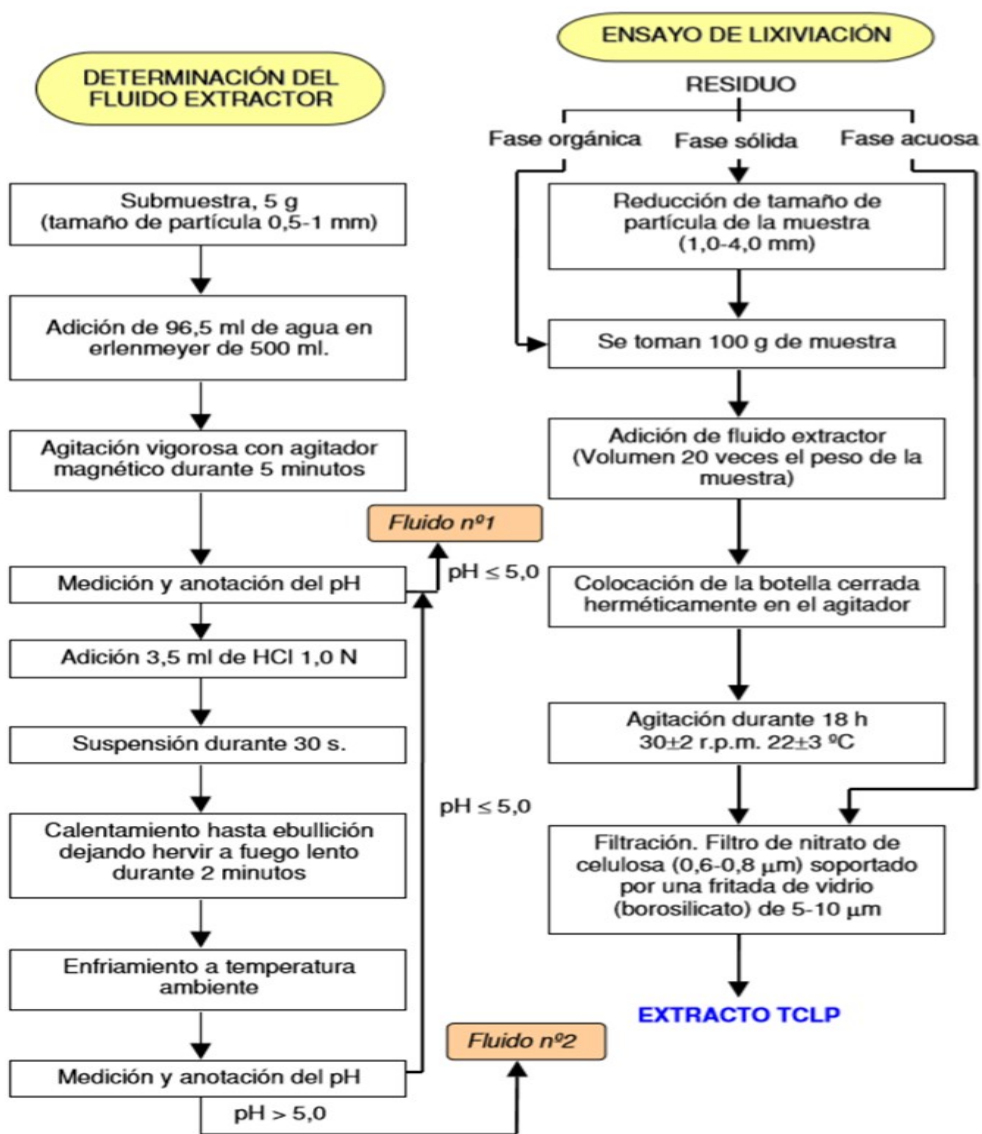


Figura 7.1. Diagrama de bloques del ensayo de lixiviación TCLP.

7.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

7.3.1. Evolución de los metales pesados e implicaciones medioambientales de los materiales.

7.3.1.1. Tratamiento con sosa grado reactivo.

El fosfoyeso está clasificado, según la US-EPA, como material TENORM, por sus siglas en inglés (*Technologically-Enhanced Naturally-Occurring Radioactive Materials*). Los principales metales tóxicos y radiactivos presentes que contiene son: Sr, Cr, As, Cu, Cd, Pb, U y Th. Estos elementos presentan un riesgo de contaminación ambiental con grandes probabilidades de afectar a los seres vivos. Todo esto hace que sea importante caracterizar y estudiar el contenido del fosfoyeso y realizar un estudio de su proceso de lixiviación para poder evaluar el impacto ambiental generado por su acumulación de las balsas de fosfoyeso y de su posible reciclaje. En el contexto de esta tesis, se le añade el interés de ser precursor de los productos que aquí se exponen.

Los elementos tóxicos y elementos minoritarios se analizan por Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS, según sus siglas en inglés) cuyos resultados se recogen en esta memoria (véase Tabla 5.3). Se puede decir que las concentraciones de los de V, Cr, Ba, Pb, Th y U están muy por debajo de las típicas en suelos sin perturbar (véase Tabla 7.1). Sin embargo, la del Cd ($1,8 \pm 0,4$ mg/kg), es ~ 20 veces superior a la del valor típico y Sr (360 ± 10 mg/kg) es ligeramente superior $\sim 1,2$ veces. Para los demás metales su concentración está por debajo del límite de detección.

La Tabla 7.2 muestra los resultados obtenidos de la aplicación de la técnica de TCLP a la muestra de fosfoyeso, etiquetado como (L_f).

Con la idea de determinar si estas muestras cumplen con las normativas vigentes, los resultados se comparan con los límites máximos permisibles establecidos por la EPA (véase Tabla 7.3). Se encuentra que todos están muy por debajo de los límites establecidos. Hay que señalar que, para algunos metales como V, Co, Ni, Zn, Sr, no se dispone de información al respecto.

Para una comparación más estricta, se decide tomar como referencia la legislación que regula el agua potable para consumo humano. La Tabla 7.4 presenta los límites máximos permisibles de los metales estudiados para agua de uso doméstico según la legislación de los EE. UU (US-EPA), la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Unión Europea (directiva 98/83/EC) [2,3]. Adicionalmente, para el vanadio se toma como base lo establecido en la legislación alemana que señala un valor máximo de 0,05 mg/L en aguas superficiales para su

potabilización [4,5]. Aun así, el nivel de concentración de los lixiviados no supera los límites establecidos, excepto para el Ni ligeramente un 30%. A la vista de los resultados obtenidos de las pruebas de lixiviación del fosfoyeso este residuo no genera ningún riesgo ambiental y, por lo tanto, no hay que aplicar ninguna medida correctora, al menos en las muestras usadas en este trabajo. Con todo, hay que ser cautos pues el fosfoyeso es heterogéneo y las muestras dependen si son superficiales o tomadas a cierta profundidad [6-8].

Tabla 7.1. Referencia de la concentración media mundial de suelos típicos no contaminados [9].

Metal	V	Cr	Co	Ni	Zn	As	Se	Sr	Cd	Ba	Pb	Th	U
Límites permitidos (mg/kg)	97	92	17,3	47	67	4,8	0,09	320	0,09	628	17	10,5	2,7

Tabla 7.2 Resultados de lixiviación obtenidos a partir de la aplicación de la técnica TCLP a la muestra de fosfoyeso.

Metal	L_f (mg/L)
V	0,0161±0,0001
Cr	< 0,023
Co	<0,0024
Ni	0,026±0,001
Zn	0,600±0,007
As	0,0052±0,0004
Se	<0,006
Sr	1,89±0,03
Cd	0,0072±0,0007
Ba	0,0433±0,0008
Pb	0,0053±0,0001
Th	<0,0013
U	0,0081±0,0001

Tabla 7.3. Se presentan los valores límites permitidos por la EPA (del inglés *Environmental Protection Agency, United States*), de metales en los lixiviados extraídos del ensayo de TCLP.

Metal (mg/L)	TCLP (U.S. EPA)
V	-
Cr	5,0
Co	-
Ni	-
Zn	-
As	5,0
Se	1,0
Sr	-
Cd	1,0
Ba	100,0
Pb	5,0

Tabla 7.4. Límites máximos permisibles de metales pesados para agua de uso doméstico según la US-EPA, OMS y la UE. *Legislación alemana.

Metal (mg/L)	U.S. EPA	OMS	UE
V*	-	-	0,05
Cr	0,10	0,05	0,05
Co	-	-	-
Ni	-	0,02	0,02
Zn	5,0	3,0	-
As	0,05	0,01	0,01
Se	-	-	-
Sr	4,0	-	-
Cd	0,005	0,003	0,005
Ba	2,0	0,30	-
Pb	0,015	0,01	0,01

En el caso de la cal, conviene señalar que la composición química es uno de los factores fundamentales para calificarla. La norma UNE EN 459-2/94[10] recomienda unas series de de análisis (tanto de cales aéreas como de las hidráulicas), de los que la determinación del contenido en cal útil, es decir, el % Ca(OH)_2 , es el dato más importante. También lo son los contenidos en SO_3 , y MgO , para los que se recomienda el método UNE-EN 196-2:2014[11]. Otras determinaciones son su composición mineralógica, morfología y tamaño de los cristales, (véase capítulo anterior).

Para cales cálcicas (cales constituidas fundamentalmente por óxido de calcio y/o hidróxido de calcio sin ninguna adición hidráulica ni puzolánica), la norma UNE-EN 459-2/94[10] señala que el contenido en cal útil debe ser siempre superior al 55 % aunque pueden requerirse unos valores más altos. Por otro lado, la norma UNE-EN 196-2:2014[11] requiere que el contenido en sulfato, dado en términos de SO_3 , debe ser inferior al 2%. En cuanto al contenido en MgO , la norma UNE-EN 196-2: 2014 [11] exige que sea inferior al 5%.

La composición de la cal que se presenta Tabla 6.1 contiene un 65,29% de Ca(OH)_2 , un 13,5 % de SO_3 y no contiene MgO . El contenido de SO_3 supera el límite establecido por la normativa, lo que exige realizar alguna medida preventiva para corregirlo como se describe en el Capítulo 6.

Los contenidos de metales pesados (véase Tabla 7.5) son valores similares a los reportados por otros autores [12].

Si se hace una comparativa de las concentraciones medias de suelos típicos no contaminados para las diferentes concentraciones límites (véase Tabla 7.1) con los valores obtenidos para la portlandita, se puede decir que, los del Cr, Co Ni, Zn y Th, están muy por debajo de sus concentraciones en suelos sin perturbar. Sin embargo, se puede considerar que el As (7 ± 2 mg/kg) y el Sr (413 ± 6 mg/kg) poseen concentraciones superiores a las típicas en un factor, aproximadamente, 1,5 y 1,3, respectivamente. Las concentraciones de Se ($2,36\pm 0,08$ mg/kg), Cd ($3,37\pm 0,04$ mg/kg), U ($10,7\pm 0,3$ mg/kg) son todas más elevadas llegando, incluso, para el Cd, a un factor aproximadamente 37,5 respecto a suelos no contaminados. El incremento de la concentración de U, unas 4 veces superior a la de un suelo típico, no sorprende ya que se trata de un material obtenido a partir del FY que es considerado un material NORM, o sea, rico en radionúclidos naturales de las series del U y del Th.

Tabla 7.5. Elementos traza de la muestra portlandita y calcita. Resultados de lixiviación obtenidos a partir de la aplicación de la técnica TCLP a la muestra de portlandita (L_p) y calcita (L_c).

METALES	Portlandita (mg/kg)	L_p (mg/L)	Calcita (mg/kg)	L_c (mg/L)
V	<0,1	<0,007	<0,1	<0,007
Cr	13,8±0,2	0,083±0,003	11,5±0,4	<0,023
Co	0,275±0,004	<0,0024	0,23±0,01	0,0048±0,0002
Ni	1,80±0,02	0,023±0,001	2,3±0,1	0,046±0,001
Zn	10,1±0,2	0,67±0,02	9,7±0,5	<0,214
As	7±2	<0,002	5,2±0,4	<0,002
Se	2,36±0,08	<0,0059	2,33±0,08	<0,006
Sr	413±6	2,17±0,05	353±1	3,03±0,04
Cd	3,37±0,04	<0,0008	3,6±0,1	<0,0008
Ba	83±2	0,062±0,002	72±1	0,1203±0,0009
Pb	3,25±0,05	0,0066±0,0003	3,5±0,2	<0,0009
Th	1,5±0,2	<0,0013	2,69±0,08	<0,0013
U	10,7±0,3	<0,0012	9,7±0,3	0,0508±0,0003

En la calcita (véase Tabla 7.5), las concentraciones de Cr, Co Ni, Zn y Th están muy por debajo de las de suelos sin perturbar. Sin embargo, podemos considerar que la del As (5,2±0,4 mg/kg), Sr (353±1 mg/kg) poseen concentraciones superiores a los valores típicos en un factor, aproximadamente 1,5 y 1,3. Al igual que en la portlandita, las concentraciones de Se (2,36±0,08 mg/kg), Cd (3,6±0,1 mg/kg), U (9,7±0,3 mg/kg) son mucho más elevadas que en suelos no contaminados, llegando incluso a un factor ~37,5 en el caso del Cd. También, el incremento de U es unas 4 veces superior a un suelo típico. Este resultado era de esperar ya que, como se demuestra en [12,13], también coinciden los de la mayoría de los metales traza. Más adelante se verá que los radionúclidos se transfieren, primero, desde el FY a la portlandita y de ésta a la calcita.

El estudio se realiza a probetas de morteros Grupo Ia. Las concentraciones de elementos trazas se obtiene mediante ICP-MS. Al ser el mortero un sistema muy heterogéneo, es necesario tomar diferentes alícuotas para una información fiable pues las masas que se pueden digerir mediante esta técnica son muy pequeñas y, por ello, hay cierta dispersión de las concentraciones de los

elementos encontrados (véase Tabla 7.6). En esta tabla puede observarse que, al mezclar la cal con la arena, disminuyen las concentraciones iniciales de los elementos traza, incluso se puede considerar que, los valores medios de las medidas del As ($3,9 \pm 1,1$ mg/kg) y del Sr (170 ± 20 mg/kg), se encuentran por debajo de los límites establecidos por la normativa vigente. Sin embargo, los del Se ($1,2 \pm 0,7$ mg/kg), Cd ($1,4 \pm 0,4$ mg/kg) y U ($3,9 \pm 0,4$ mg/kg) están moderadamente por encima de los límites.

En la Tabla 7.5 se pueden ver los resultados de los test de lixiviación TCLP para la portlandita y la calcita etiquetados (L_p) y (L_c), respectivamente. En la Tabla 7.6 están los resultados del mortero, etiquetado (L_m).

Con la idea de determinar si estas muestras se atienen a las normativas vigentes, estos resultados se comparan con los límites máximos permisibles establecidos por la EPA, indicados en la Tabla 7.3. Se comprueba que todos los valores se encuentran muy por debajo de los límites establecidos, por lo que puede concluir que los metales monitorizados están eficazmente inmovilizados. Hay que señalar, sin embargo, que no se dispone de información de los límites máximos permisibles en TCLP para algunos metales como Zn, Ni, V, y Sr.

Las concentraciones, para todos los elementos seguidos, Zn, Ni y Sr no superan los máximos permisibles para el agua potable para consumo humano establecido, sin embargo, el V supera el valor límite establecido por la legislación alemana un factor $\sim 2,2$ (véase Tabla 7.4).

Tabla 7.6 Elementos traza de la muestra mortero. Resultados de lixiviación obtenidos a partir de la aplicación de la técnica TCLP a la muestra de mortero (L_m).

Metal	Mortero1 (mg/kg)	Mortero2 (mg/kg)	Mortero3 (mg/kg)	Mortero4 (mg/kg)	L_m (mg/L)
V	0,2±0,1	0,4±0,2	0,3±0,1	0,4±0,1	0,109±0,001
Cr	8,1±0,2	11,74±0,14	8,8±0,2	8,9±0,2	<0,023
Co	0,22±0,04	0,141±0,007	0,15±0,05	0,15±0,04	0,0049±0,0002
Ni	0,37±0,01	0,40±0,04	0,3±0,1	0,32±0,05	0,039±0,001
Zn	9,8±0,1	10,6±0,2	10±1	8,12±0,14	<0,221
As	2,8±0,6	4±1	4±1	5±1	<0,002
Se	0,28±0,04	1,21±0,14	1,60±0,14	1,72±0,06	<0,0061
Sr	171,9±0,6	164±2	195,2±0,3	158±1	2,31±0,01
Cd	1,07±0,02	1,43±0,05	1,376±0,006	1,787±0,003	<0,0008
Ba	41,5±0,6	33,3±0,3	16,5±0,4	53±1	0,0658±0,0004
Pb	1,48±0,05	1,54±0,05	1,55±0,13	1,16±0,12	<0,0009
Th	1,078±0,009	0,0522±0,0005	0,052±0,004	0,090±0,002	<0,0013
U	3,8±0,2	4,36±0,03	3,96±0,08	3,65±0,12	0,0302±0,0003

7.3.1.2. Tratamiento del fosfoyeso con residuo de aluminio.

Los subproductos obtenidos de la disolución del fosfoyeso en el residuo líquido de la industria del aluminio son la katoita y, tras su carbonatación, calcita (véanse Capítulo 4 y Capítulo 5).

Los valores de los elementos tóxicos y los minoritarios presentes en la katoita (véase Tabla 5.3), como V, Cr, As, Sr, Ba y Th, están muy por debajo de las concentraciones en suelos sin perturbar. Sin embargo, la concentración de Cd ($1,1 \pm 0,1$ mg/kg) se supera en un factor 12,5. Por otro lado, la concentración de U ($2,5 \pm 0,3$ mg/kg) está en el límite permitido para suelos no contaminados.

Para el caso de la calcita, los valores de los contenidos en los mencionados elementos están muy por debajo de las concentraciones permitidas para suelos sin perturbar. El del Cd ($1,6 \pm 0,1$ mg/kg) lo supera en un factor 17,5. Por otro lado, la concentración de U ($2,9 \pm 0,3$ mg/kg) es moderadamente mayor que el límite permitido para suelos no contaminados.

Los resultados del test de lixiviación TCLP de la katoita y la calcita, (cuyos líquidos se etiquetan (L_k) y (L_c), respectivamente) para comprobar la movilidad de los diferentes elementos traza se encuentran en la Tabla 7.7 y sus valores se comparan con los de la Tabla 7.3. Se constata que todos están muy por debajo de esos límites, por lo que se puede concluir que estos metales quedan eficazmente inmovilizados.

Al carecer de los datos de los límites máximos permisibles para Zn, Ni, V, y Sr, al igual que en casos anteriores, se decide tomar como referencia la legislación que regula el agua potable para consumo humano, cuyos valores están recogidos en la Tabla 7.4. En ninguno de estos casos se supera la especificación permitida.

Tabla 7.7. Resultados de lixiviación obtenidos a partir de la aplicación de la técnica TCLP de la muestra de katoita (L_k) y calcita(L_{ck}).

Metal	L_k (mg/L)	L_{ck} (mg/L)
V	<0,007	0,0225±0,0004
Cr	<0,023	0,030±0,004
Co	<0,0024	<0,0024
Ni	0,0082±0,0003	0,0050±0,0004
Zn	0,0740±0,0005	<0,212
As	<0,002	<0,002
Se	<0,006	<0,0059
Sr	1,69±0,02	1,46±0,01
Cd	<0,0008	<0,0008
Ba	0,0344±0,0001	0,0024±0,0002
Pb	<0,0009	<0,0009
Th	<0,0013	<0,0013
U	<0,0012	<0,0012

7.3.2. Evolución radiológica e implicaciones ambientales de los materiales.

7.3.2.1. Tratamiento del fosfoyeso con sosa grado reactivo.

En la Tabla 7.8 se muestran las concentraciones de los nuevos radionúclidos obtenidas mediante espectroscopía gamma, descrita en el Capítulo 2. El objetivo es ampliar el seguimiento de diversos radionúclidos que contiene el FY ya expuestos en el Capítulo 5 (véase Tabla 5.4), realizado con espectroscopía alfa (véase Capítulo 2) para identificar aplicaciones de este residuo que sean compatibles con el medioambiente y no afecten a la salud de las personas, ampliando los parámetros estudiados con la dosis por irradiación externa.

Las muestras de fosfoyeso continen una concentración de (^{226}Ra 568 ± 25 Bq/ kg), que está de acuerdo con trabajos anteriores [12, 14-15]. También se obtienen conclusiones similares para el resto de los radionúclidos ^{238}U , ^{234}U ^{230}Th (Tabla 5.4) y ^{232}Th , ^{210}Po .

Por otro lado, las concentraciones de isótopos del U fueron mucho más bajas que el resto de los radionúclidos de la serie, ^{235}U (19 ± 3 Bq/kg) y ^{238}U (67 ± 4 mBq/g). Sin embargo, el ^{210}Pb (722 ± 33 Bq/ kg) presenta una actividad muy alta, como es de esperar pues, al ser la solubilidad de U muy alta en medios ácidos, más del 85% del contenido de la roca fosfática permanece en la fracción de ácido fosfórico obtenido durante el proceso industrial, mientras que, por el contrario, más del 90% del ^{226}Ra , ^{210}Pb terminan en el fosfoyeso [16,17].

Finalmente, los radionúclidos de la serie Th presentan niveles muy bajos en la muestra de fosfoyeso, incluso inferiores a las concentraciones en suelos típicos no perturbados (25-40 Bq/kg).

Estas muestras de fosfoyeso contienen por tanto concentraciones inferiores a 1Bq/g para los radionúclidos de la serie del uranio (^{226}Ra (568 ± 2 Bq/kg) y ^{210}Pb (722 ± 3 Bq/kg)) no es considerado por tanto un material NORM (IAEA, 2004).

Sin embargo, hay que señalar que la alta concentración del isótopo ^{226}Ra , hace que sea considerado un material NORM. Este isótopo es la fuente más importante de radioactividad del fosfoyeso. El ^{226}Ra produce gas radón (^{222}Rn), que tiene una vida media corta de 3,8 días, una capacidad de radiación intensa y causa un daño significativo a los órganos internos (US-EPA, 2002). En los Estado Unidos para prevenir riesgos ambientales y de salud pública, el uso comercial de fosfoyeso para la agricultura limitando su uso para determinadas aplicaciones como enmienda del suelo está regulado, y sólo se permite si la concentración media certificada para el ^{226}Ra no supera los 370 Bq kg⁻¹ (US-EPA, 1992).

Sin embargo, más que la cantidad absoluta de radionúclidos aportada al suelo, desde el punto de vista de la seguridad radiológica, es más importante conocer la concentración de estos

radioisótopos cuando se producen las lixivianciones que alcanzan las aguas de drenaje y la vegetación.

Tabla 7.8. *Concentración media en (Bq/kg) de los diferentes radionúclidos presentes en la muestra de fosfoyeso, portlandita, calcita y mortero.*

Muestra	^{226}Ra (Bq/kg)	^{210}Pb (Bq/kg)	^{40}K (Bq/kg)	^{232}Th (Bq/kg)	^{235}U (Bq/kg)
Fosfoyeso	568±25	722±33	< 111	4±1	19±3
Portlandita	700±28	1.028±53	16±5	8±1	28±3
Calcita	787±33	1,011±65	<65	8±1	20±4
Mortero	232±10	365±17	80±1	5,6±0,5	8±2

7

La Tabla 7.9 muestra los resultados del ensayo de lixiviación mediante TCLP. Como no se dispone de información alguna al respecto, se opta por compararlos con la radiactividad admitida para el agua de consumo humano. En la Tabla 7.10 están los parámetros radiactivos máximos para agua de uso doméstico establecidos por la US-EPA [18] y en la Tabla 7.11, los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano en España.

Se observa en la Tabla 7.9 que algunas concentraciones de los radionúclidos están por debajo del límite de detección de la medida. Ello da lugar a que no se pueda determinar con precisión los valores de estas actividades totales. En estos casos, para el cálculo de dichos parámetros se ha tomado el límite de detección. Ello proporciona un límite superior para las actividades totales, que corresponde a la situación más desfavorable.

Los resultados indican para la muestra de fosfoyeso que las actividades alfa y beta totales (1,65 Bq/L y 4 Bq/L, respectivamente, (véase Tabla 7.12) superan las radioactividades permitidas para las aguas de consumo humano (véase Tabla 7.10), según la EPA, y, más restrictivas, según la legislación española (0,1Bq/L, 1Bq/L, Tabla 7.11). Si se superan los umbrales límites hay que proceder al análisis de radionúclidos específicos y realizar las medidas correctoras.

En el fosfoyeso, las radioactividades del ^{226}Ra (0,65 Bq/L) y ^{210}Pb (4,03 Bq/L) superan los niveles de referencias (véase Tabla 7.13), aunque ambos radionúclidos tienen factores de transferencia relativamente pequeños (véase Tabla 7.9), $\eta=2,3\%$ y $11,2\%$, lo que indica que la mayoría de estos radionúclidos permanecen en el material de partida, resultados concordantes con lo que aparece en la bibliografía [19,20].

Tabla 7.9. Concentración media en (Bq/L) de los diferentes radionúclidos y factores de transferencias (η) en (%) de las diferentes muestras analizadas.

Muestra	^{226}Ra (Bq/L)	^{210}Pb (Bq/L)	^{40}K (Bq/L)	^{232}Th (Bq/L)	^{235}U (Bq/L)
Fosfoyeso	0,65±0,15 (η =2,3%)	4,0±1,3 (η =11,2%)	< 3	< 1	< 2
Portlandita	< 1	< 3	< 3	< 1	< 2
Calcita	1,3±0,4 (η =3,3%)	2,2±1,1 (η =4,3%)	< 2	< 0,25	< 0,2
Mortero	0,85±0,25 (η =7,3%)	2±1 (η =11,0%)	< 2,5	< 1	< 1

Tabla 7.10 Límites estándar establecidos para el agua potable según la EPA. Extraído de www.epa.gov/safewater/radionucleidos/basicinformation.html. Información básica sobre radionúclidos en el agua potable. USEPA, 19 septiembre 2009.

Constituyentes radioactivos	Niveles máximos de contaminación (Bq/L)
Tritio	740
Actividad alfa total	0,5
Actividad beta total	1,85
^{226}Ra	0,185
^{228}Ra	0,185
^{226}Ra y ^{228}Ra (combinado)	0,185
Uranio	0,74

Tabla 7.11. *Tabla de parámetros radiactivos indicado en la Real Decreto 314/2016, BOE n° 184, de 29 de julio de 2016, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano en España.*

Nota (1): Definida como la dosis efectiva comprometida por un año de ingesta, debida a todos los radionucleidos cuya presencia se haya detectado en una fuente de abastecimiento de agua, ya sean de origen natural o artificial.

Nota (2): Excluidos el tritio, el ^{40}K , el radón y los productos de desintegración del radón.

Nota (3): Excluidos el ^{40}K y el tritio.

Parámetro	Valor Paramétrico
Dosis indicativa total (Nota 1)	0,1 mSv/año (Nota 2)
Tritio	100 Bq/L
Actividad alfa total	0,1 Bq/L
Actividad beta total	1 Bq/L (Nota 3)

Tabla 7.12 *Actividad alfa y beta total en (Bq/L) para las diferentes muestras analizadas*

Muestra	Actividad alfa total (Bq/L)	Actividad beta total (Bq/L)
Fosfoyeso	1,65	4
Portlandita	2	3
Calcita	1,55	2,15
Mortero	1,85	2

Tabla 7.13 Límites de referencia correspondientes a radionúclidos presentes en el agua de consumo.

Nota (1): Esta tabla recoge valores para los radionúclidos naturales y artificiales más comunes; se trata de valores precisos, calculados para una dosis de 0,1 mSv y una ingestión anual de 730 litros, utilizándose los coeficientes de dosis recogidos en la tabla A del anexo III del Real Decreto 783/2001, de 6 de julio.

Nota (2): Esta tabla tiene en cuenta solo las propiedades radiológicas del uranio, no su toxicidad química.

Origen (Nota 1)	Radionúclidos	Concentración (Bq/L)
Natural.	^{238}U (Nota 2)	3,0
	^{234}U (Nota 2)	2,8
	^{226}Ra	0,5
	^{228}Ra	0,2
	^{210}Pb	0,2
	^{210}Po	0,1
	^{14}C	240
	^{90}Sr	4,9
Artificial.	$^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$	0,6
	^{241}Am	0,7
	^{60}Co	40
	^{134}Cs	7,2
	^{137}Cs	11
	^{131}I	6,2

Las concentraciones de radionúclidos obtenidos mediante espectroscopía gamma en los subproductos generados por el tratamiento del fosfoyeso con sosa se muestran en la Tabla 7.8. En general, se puede afirmar que la mayoría de los radionúclidos presentes en el fosfoyeso se acumulan en aquellos subproductos que contienen calcio [12,13]; además, las concentraciones en la portlandita de los de la serie del uranio: ^{226}Ra (700 ± 28 Bq/kg) y ^{210}Pb (1028 ± 53 Bq/kg), y en la calcita: ^{226}Ra (787 ± 33 Bq/kg) y ^{210}Pb (1011 ± 65 Bq/kg) superan el valor establecido en 1 Bq/g por la IAEA (2004), por lo que ambos subproductos se consideran materiales NORM, y por lo tanto, deben controlarse radiológicamente durante su aplicación comercial.

Por otro lado, en la Tabla 7.9 se muestran los resultados de la técnica de TCLP y en la Tabla 7.12, los de las actividades alfa y beta totales de la portlandita y la calcita.

Se observa, por tanto, que en portlandita las cotas superiores de los índices de actividad alfa total (2 Bq/L) y de actividad beta (3 Bq/L) superan los valores permitidos para aguas de consumo humano. Por ello hay que proceder al análisis de radionúclidos específicos ^{226}Ra y ^{210}Pb , que deben tener concentraciones inferiores a 0,5 Bq/L y 0,2 Bq/L, respectivamente. Sin embargo, esto no se puede verificar porque ambos valores están por debajo de los límites de detección que son superiores a los valores máximos permitidos.

Por otro lado, para la calcita el valor del índice de actividad alfa total (1,55 Bq/L) y el valor del índice de actividad beta (2,15 Bq/L) superan ambos los valores de la actividad permitidos para las aguas de consumo humano.

Los radionúclidos específicos para la calcita, ^{226}Ra ($1,3 \pm 0,4$ Bq/L) y ^{210}Pb ($2,2 \pm 1,1$ Bq/L), superan los valores de referencia.

Hay que señalar, además, que para la calcita los factores de transferencia correspondientes a estos radionúclidos, $\eta=3,3\%$ y $\eta=4,3\%$ respectivamente, son muy pequeños por lo que la proporción que se transfiere al medio líquido es baja, es decir, la mayoría permanece en el material de partida.

Las concentraciones de radionúclidos obtenidas para las muestras de mortero se muestran en la Tabla 7.8 La mayoría de ellas de la serie del uranio: ^{226}Ra (232 ± 10 Bq/kg), ^{210}Pb (365 ± 17 Bq/kg), no superan el valor establecido en 1 Bq/g por lo que no es considerado un material NORM y su uso industrial no exige control radiológico, como se verá en la sección 7.3.3.3.

En la Tabla 7.9. se muestran los resultados de lixiviación de las muestras morteros y en la Tabla 7.12 se muestran los valores de la actividad alfa y beta total, correspondientes.

Se observa que los valores de los índices de actividades alfa y beta totales (1,85 Bq/L y 2 Bq/L, respectivamente) superan los permitidos para aguas de consumo humano. Así que se procede a analizar radionúclidos específicos. Para la muestra mortero, el ^{226}Ra ($0,9 \pm 0,4$ Bq/L) y el ^{210}Pb (2 ± 1 Bq/L) superan los valores de referencia. Conviene señalar que los respectivos factores de transferencia, $\eta=7,3\%$ y $\eta=11,0\%$, son muy pequeños, por lo que la proporción transferida al medio es baja, pero se supera los límites permitidos para el agua para consumo humano (Tabla 7.13).

7.3.2.2 Tratamiento de fosfoyeso y residuo de aluminio.

En la Tabla 7.14 se muestran las concentraciones de los nuevos radionúclidos obtenidas mediante espectroscopía gamma para los diferentes productos de la disolución (katoita) y la carbonatación (calcita). En general, se puede afirmar que la mayoría de los radionúclidos presentes en el fosfoyeso se acumulan en los diferentes subproductos como se explicó anteriormente (véase Tabla 5.4) ; y además las concentraciones de la serie del uranio (^{230}Th ($401 \pm 98 \text{ Bq/kg}$), (^{226}Ra ($445 \pm 19 \text{ Bq/kg}$), ^{210}Pb ($390 \pm 18 \text{ Bq/kg}$) para la katoita y (^{230}Th ($847 \pm 35 \text{ Bq/kg}$), (^{226}Ra ($417 \pm 17 \text{ Bq/kg}$) y ^{210}Pb ($413 \pm 28 \text{ Bq/kg}$) para la calcita, no superan en 1 Bq/g, por lo que no son considerados materiales NORM, y por lo tanto, su aplicación comercial no requiere el control radiológico.

Tabla 7.14. Concentración media en (Bq/kg) de los diferentes radionúclidos presentes en las muestras katoita y calcita.

Muestra	^{226}Ra (Bq/kg)	^{210}Pb (Bq/kg)	^{40}K (Bq/kg)	^{232}Th (Bq/kg)	^{235}U (Bq/kg)
Katoita	445 ± 19	390 ± 18	< 61	4 ± 1	10 ± 2
Calcita	417 ± 17	413 ± 28	< 27	5 ± 1	10 ± 2

Tabla 7.15. Concentración media en (Bq/L) de los diferentes radionúclidos presentes en la muestra de katoita, calcita y factores de transferencia (η) en (%) en las diferentes muestras.

Muestra	^{226}Ra (Bq/L)	^{210}Pb (Bq/L)	^{40}K (Bq/L)	^{232}Th (Bq/L)	^{235}U (Bq/L)
Katoita	$0,9 \pm 0,2$ $\eta = 4,3\%$	$< 3,5$	< 4	< 1	< 2
Calcita	3 ± 1 $\eta = 14,4\%$	< 3	< 3	< 1	< 2

Tabla 7.16. *Resultados para la actividad alfa y beta total.*

Muestra	Actividad alfa total (Bq/L)	Actividad beta total (Bq/L)
Katoita	1,9	3,5
Calcita	4	3

En la Tabla 7.15 y Tabla 7.16 se muestran los resultados del test de lixiviación y los índices de actividad alfa y beta total de las muestras katoita y calcita, respectivamente. Se observa que, para ambos subproductos, los índices de actividades alfa y beta totales superan los valores permitidos para aguas de consumo humano, por lo que se procede al análisis de radionúclidos específicos. En los casos el contenido de ^{226}Ra supera el valor de referencia. El factor de transferencia del ^{226}Ra para la katoita es bajo y no tanto para la calcita, particularmente, si se compara con el de la calcita obtenida mediante el tratamiento del fosfoyeso con sosa grado reactivo.

7.3.3. Estudio radiológico de los productos y subproductos.

Seguidamente, puesto que se parte de un residuo industrial NORM, se hace necesario realizar un estudio radiológico de los productos y nuevos materiales obtenidos en ambos procesos. Para ello se estudian determinados parámetros y los límites establecidos en función del daño que producen en la salud de las personas.

7.3.3.1. Marco teórico y normativo.

En el siguiente apartado se explica la normativa vigente a nivel internacional que regula la exposición debida a la radiación emitida por los materiales de construcción.

Muchos de los materiales de construcción más utilizados pueden contener, en mayor o menor proporción, elementos naturales radiactivos al derivar de rocas o zonas con presencia de radionúclidos de las series del uranio (^{238}U) y el torio (^{232}Th) o del isótopo radiactivo del potasio (^{40}K) principalmente (véase Tabla 7.17). Esto implica que al ser procesados industrialmente pueden generar niveles radiactivos en sus propias cadenas de tratamiento o en sus subproductos. Además, los materiales de construcción son una fuente importante de radón, ya que contienen radio y torio que se transforman en radón. La emisión de radón depende de la fracción de radio que se desintegra y éste del lugar natural donde se han extraído las materias primas ya que en el planeta existen lugares con mayor índice de radiación natural que en otros. Por otro lado, evaluar las dosis recibidas de radón es complicado, por lo que se opta por limitar la cantidad de Ra admisible en los materiales de construcción. La Comisión Internacional de Protección Radiológica (*International Committee of Radiation Protection*, ICRP) recomienda que la concentración de radón en el interior de viviendas no sea mayor que 200 Bq/m^3 . A modo de ejemplo, la normativa más restrictiva es la de Hong Kong, donde está limitado a 200 Bq/m^3 en viviendas antiguas y a 150 Bq/m^3 en las de nueva planta.

El uso cada vez más extendido de incorporar a los materiales de construcción residuos industriales y subproductos obtenidos a partir de ellos, hace que, a veces, haya niveles de concentración radiactiva cada vez más altos. Por lo tanto, las autoridades competentes han limitado las dosis equivalentes (en mSv), controlando así las dosis a las que están expuestas las personas como consecuencia del uso de estos materiales.

Por todo esto se hace necesario una regulación y control de la radiación a la cual se expone la población debido a los materiales de construcción para que no sean una fuente de riesgo para la población.

Las normativas en las que se basan todos los países del mundo derivan de recomendaciones de la ICRP, el organismo que se encarga de trasladar esas recomendaciones a normativa reguladora en Europa es *EURATOM* (Comunidad Europea de la Energía Atómica) [21] la cual establece las normas básicas de seguridad para la protección contra los peligros derivados de la exposición a radiaciones ionizantes, a la que cada país debe adecuar su propia normativa. Su ámbito de aplicación está relacionado con la protección de la salud de las personas sometidas a exposiciones ocupacionales, médicas y poblacional.

Como norma general se establece que la población general no recibe una tasa de dosis efectiva anual por encima del fondo natural de más de 1 mSv/año.

Tabla 7.17. Concentración típica y máxima de actividad en los materiales de construcción y subproductos industriales más comunes utilizados como materiales de construcción en la Unión Europea. Tabla obtenida de U.E Radiation protection 112. Radiological protection principles concerning the natural radioactivity of buildings materials.

Material	Valores normales de concentración de actividad.			Valores máximos de concentración de actividad.		
Materiales de construcción comunes	²²⁶ Ra (Bq/kg)	²³² Th (Bq/kg)	⁴⁰ K (Bq/kg)	²²⁶ Ra (Bq/kg)	²³² Th (Bq/kg)	⁴⁰ K (Bq/kg)
Hormigón	40	30	400	240	190	1.600
Hormigón aireado ligero	60	40	430	2.600	190	1.600
Ladrillos de arcilla roja	50	50	670	200	200	2.000
Ladrillos de limos/arenas	10	10	330	25	30	700
Piedra natural	60	60	640	500	310	4.000
Yeso natural	10	10	80	70	100	200
Fosfoyesos	390	20	60	1.100	160	300
Escorias de alto horno	270	70	240	2.100	340	1.000
Cenizas volantes procedente de la combustión del carbón	180	100	650	1.110	300	1.500

7.3.3.2. Definición de los parámetros recogidos en la regulación existente.

Hay distintos parámetros que se regulan en las normativas vigentes a nivel europeo para su cumplimiento. Estos parámetros son varios, tales como índice de concentración de actividad, exhalación del radón, radiación gamma, concentración de radón en el interior de viviendas, actividad del radio equivalente, etc. El estudio se centra en el índice de concentración de actividad y la actividad del radio equivalente, que son los dos más utilizados a la hora de establecer los principios de protección radiológica relativa a la radiactividad natural tanto externa como interna en los materiales de construcción.

- **Índice de concentración de actividad.**

En general, se introduce un índice identificado con distintos nombres como *índice de riesgo radiactivo*, *índice de actividad*, *índice de actividad radiactiva*, *índice de concentración de actividad*, *índice gamma*, *índice de radiación gamma* o *índice de actividad gamma*, entre otros y que se utiliza como herramienta de selección para limitar la exposición debida a la radiación gamma de los materiales de construcción.

Consiste en la suma de las contribuciones de los diferentes radionúclidos naturales a la dosis externa gamma (Ecuación 7.1) [22]. El índice generalmente no debe mayor que uno.

$$I \equiv C_{Ra226}/A_{Ra226} + C_{Th232}/A_{Th232} + C_{K40}/A_{K40} \leq 1 \quad (7.1)$$

donde C_m es la concentración de actividad medida y A_m es un valor paramétrico fijo y se define como la concentración de actividad de referencia. Los valores de referencia para cada uno de los tres términos varían cada país según los niveles de concentración de radionúclidos en los materiales más utilizados en cada país y las consecuencias socioeconómicas del uso o prohibición de los mismos.

La legislación en la UE va encaminada a evitar que la población en general reciba tasas de dosis efectivas que estén por encima de 1 mSv/año respecto del valor del fondo natural. Por ello, establece, en lo referido a la exposición a radiación debida a materiales de construcción, la siguiente normativa, basada en un criterio de dosis:

$$I \equiv C_{Ra226}/300Bq/kg + C_{Th232}/200Bq/kg + C_{K40}/3000Bq/kg \leq 1 \quad (7.2)$$

La Tabla 7.18 muestra los valores del índice de concentración de actividad que no deben de excederse dentro de la UE en función del material y de la dosis recibida por año.

Tabla 7.18. Índice de concentración en función del material y la dosis recibida. Tabla extraída de European Commission 1999. Radiation protection 112. Radiological protection principles concerning the natural radioactivity of building materials Luxembourg.

Material	Dosis	
	0,3 (mSv/año)	1 (mSv/año)
Materiales usados en cantidades gruesas.	$I \leq 0,5$	$I \leq 1$
Materiales superficiales con usos restringidos.	$I \leq 2$	$I \leq 6$

Si la dosis efectiva anual de radiación gamma es de hasta 0,3 mSv/año, si se usa material en grandes cantidades, el índice debe ser igual o menor a 0,5, si, por el contrario, el material es superficial el índice debe ser igual o menor de 2.

Si la dosis efectiva anual de radiación gamma es hasta 1 mSv/año, el material que se vaya a usar en grandes cantidades no debe de sobrepasar un índice de valor 1, si, por el contrario, el material es superficial el índice no debe de sobrepasar el valor de 6.

Puede ocurrir que haya materiales cuya dosis anual supera 1 mSv/año, por ello antes de renunciar a su uso se establece un análisis económico y social para ver cuáles son los costes y los beneficios de renunciar al uso de esos materiales.

Este parámetro puede ser usado para clasificar los materiales dentro de 2 categorías de materiales de construcción y dentro de 2 tipos de uso Tabla 7.19.

Tabla 7.19. Clasificación de materiales de construcción en función de su uso. Tabla extraída de *European Commission 1999. Radiation protection 112. Radiological protection principles concerning the natural radioactivity of building materials Luxembourg.*

Usos	Categoría	
	A \leq (1mSv)	B $>$ (1mSv)
Materiales usados en grandes cantidades.	I \leq 1	I $>$ 1
Materiales superficiales y otros con restricciones de uso.	I \leq 6	I $>$ 6

Actualmente se está tratando de utilizar un modelo más realista para la evaluación de las exposiciones externas debido a los radionúclidos presentes en los materiales de construcción, ya que el cálculo del parámetro I está solo limitado a la clasificación de materiales, sin considerar factores como la densidad del material (ρ) o su espesor (d). A modo de información muchos países están estableciendo regulaciones nacionales con el objetivo de limitar las dosis de radiación debidas a los materiales de construcción, como es el ejemplo de la Republica Checa [23-25] donde desde 1970, que tuvo que enfrentarse a una grave situación, encontrándose con varios miles de casas ya construidas con material rico en radio o contaminados con residuos de pintura de uranio y fábricas de radio (con una concentración de actividad de ^{226}Ra hasta de 1 MBq/kg). Además de ser también uno de los países con la concentración de radón interior más alta del mundo, con una media de 140 Bq/m³. A partir de entonces, en 1987, introduce la regulación 2005-452-CZ que establece que la concentración de actividad del ^{226}Ra en los materiales de construcción no excederán de 150 Bq/kg, cuyo índice de concentración de actividad no debe exceder 0,5. Estos criterios implican que la dosis anual no exceda de 0,3 mSv/año, que es mucho más severa que las regulaciones europeas, cuya dosis es limitada a 1 mSv/año a la que corresponde un índice de concentración de actividad de 1. Otro caso es el de Polonia [26] cuya regulación va más allá e instala una referencia para los productos usados en los materiales de construcción y señala que las concentraciones de actividad del ^{226}Ra , ^{40}K y ^{228}Th , no debe exceder un índice de actividad de concentración de 1 y una concentración de actividad del ^{226}Ra de 200 Bq/kg. Ninguno de ambos límites no debe de excederse en más de un 20%. En el caso de Austria [27], los límites de la radiación natural de los materiales de construcción se basan en una media de la exposición externa a la radiación natural y de las concentraciones

medias de actividades principales correspondientes a los diferentes materiales de construcción. Debido al incremento de la exposición como consecuencia de la exhalación del ^{222}Rn en los materiales de construcción, la dosis recibida por la inhalación ^{222}Rn se consideran de forma muy estricta. Así, en 2009 se introduce [26] una fórmula más sofisticada para calcular el índice de concentración de actividad. Dicha fórmula también tiene en cuenta la emanación del radón (ϵ), la densidad de los materiales de construcción (ρ) y el espesor del material (d), 0,07 es una constante expresada en (m^2/kg) [28], donde se asume un criterio de dosis de 1 mSv/año resultando la siguiente formula:

$$I \equiv (I+0,07\epsilon*\rho*d)*C_{\text{Ra-226}}/880 \text{ Bq/kg} + C_{\text{Th-232}}/530 \text{ Bq/kg} + C_{\text{K-40}}/8800 \text{ Bq/kg} \leq 1 \quad (7.3)$$

Por último, destacar el caso de Finlandia donde, además, se evalúa un caso específico como es la actividad concentración del ^{137}Cs [26]. El ^{137}Cs es un radioisótopo artificial que proviene del Cs, en España no alcanza el límite mínimo de detección debido a que en España no se realizan pruebas nucleares y el *fallout* de las globales es muy escaso (por ello para el cálculo del índice se toma esta concentración como valor cero), algo que sí fue más común en épocas anteriores en otros países como Finlandia o Ucrania. En dichos países la concentración de actividad del ^{137}Cs es alta debido al accidente sufrido en la central nuclear de Chernóbil (ocurrido el 26 de abril en 1986), ya que todos los países colindantes se vieron afectados por este accidente, de ahí que aparezca en la expresión el término de la concentración de actividad del ^{137}Cs . El índice queda expresado de la siguiente forma:

$$I \equiv C_{\text{Ra226}}/3000 \text{ Bq/kg} + C_{\text{Th232}}/4000 \text{ Bq/kg} + C_{\text{K40}}/50000 \text{ Bq/kg} + C_{\text{Cs}}/10000 \text{ Bq/kg} \quad (7.4)$$

- **Método de radio equivalente Ra(eq)**

En 1985, Beretka y Mathew [29] proponen un criterio para limitar la radioactividad debida a los distintos materiales de construcción basándose en la definición de actividad de radio equivalente Ra(eq) [30,31].

El Ra(eq) se define (Ecuación 7.5) como la suma ponderada de la actividad de las concentraciones de ^{226}Ra , ^{232}Th y ^{40}K (C_{Ra226} , C_{Th232} y C_{K40} en Bq/kg) que se indican a continuación, y representan los riesgos de la radiación gamma externa asociados con ellas.

$$R_{eq} \equiv C_{Ra226} + 1,43 C_{Th232} + 0,077 C_{K40} \quad (7.5)$$

Esta definición se basa en la evaluación de los autores de las concentraciones de actividad de ^{226}Ra (370 Bq/kg), ^{232}Th (260 Bq/kg) y ^{40}K (4800 Bq/kg) que producen la misma tasa de dosis gamma, estimada en 1,5 mGy/año, que proporciona un valor para $R_{a(eq)}$ de 370 Bq/kg, y este es el límite recomendado por el ICRP para dicho parámetro. Esta condición también puede ser expresada por la suma ponderada Ecuación 7.6:

$$R_{eq} \equiv C_{Ra226}/10 + C_{Th232}/7 + C_{K40}/130 \quad (7.6)$$

, que debe ser menor o igual a 37 Bq/kg.

7.3.3.3. Cálculo de los índices de concentración de actividad y radio equivalente. Resultados y conclusiones.

Los índices de actividad y radio equivalente se calculan según las ecuaciones (véase Ecuación 7.2) y (véase Ecuación 7.6), respectivamente. Hay que señalar que, para el cálculo de dichos parámetros, cuando la concentración de algún radionúclido es inferior al límite de detección, se toma como valor el límite de detección. Ello proporciona un límite superior de los índices de concentración de actividad y radio equivalente correspondiendo así a la situación más desfavorable.

Para el fosfoyeso se presenta un índice de riesgo $I = 2,0$ superando el valor establecido por la normativa en un factor 2, aunque es competitivo al compararlo con el tionite o lodos inatacados de ilmenita, un residuo NORM generado en el proceso industrial de obtención de dióxido de titanio, cuyo índice es $I=16,7$, o las cenizas volantes con $I=3,90$, pero sin embargo superior al yeso rojo $I=0,74$ [32]. Otro parámetro a tener en cuenta en materiales de construcción es el valor de la concentración correspondiente al radio equivalente expresado en Bq/kg. El valor de $R_{a(eq)}$ para el fosfoyeso es de 58 Bq/kg superando el valor máximo para los materiales de construcción 37 Bq/kg. A la vista de estos resultados, para el uso de este residuo como material de construcción debe realizarse un estudio desde el punto de vista radiológico para cada aplicación concreta. Según los datos recogidos en la Tabla 7.18, podría ser utilizado para producir un material superficial con uso restringido en la construcción al no superar el valor del índice de riesgo $I \leq 6$, y con ello, el aumento de la dosis recibida no será superior a 1 mSv/año

Como subproducto obtenido en el tratamiento del FY con sosa, la portlandita y la calcita presentan un índice de riesgo, I , de 2,4 y 2,7, respectivamente, y de radio equivalente, $Ra(eq)$, de 71 Bq/kg y 80 Bq/kg, respectivamente, superando ambos parámetros el valor establecido por la normativa vigente, lo que era de esperar ya que se ha mencionado anteriormente que los radionúclidos presentes en el residuo de partida correspondientes al fosfoyeso ^{226}Ra , ^{238}U , ^{230}Th y ^{210}Pb se transfieren casi por completo a la portlandita, fase intermedia y también a la muestra final de carbonato de calcio después del proceso de carbonatación. Ese aumento de radioactividad, como también se ha visto, está relacionada con la pérdida de masa en relación a la estequiometría de ambas reacciones. Sin embargo, ambos subproductos podrían ser utilizados para producir material superficial con uso restringido ya que el índice de riesgo no supera el valor de $I \leq 6$.

Si nos referimos al segundo tratamiento químico donde se obtiene como subproducto katoita y calcita se observa (véase Tabla 7.20) el valor del índice de riesgo $I = 1,5$ y $I = 1,4$ y el $Ra(eq) = 46$ Bq/kg, $Ra(eq) = 43$ Bq/kg superando ambos parámetros el valor establecido por la normativa vigente, aunque más pequeños que los obtenidos para el primer tratamiento químico cercanos al valor establecido por la normativa, aproximadamente, un factor 1.5. También era de esperar ya que, al igual que el anterior, los radionúclidos presentes en el residuo de partida, el fosfoyeso, se hayan transferido casi por completo a la katoita y también a la muestra final de calcita. Sin embargo, ambos subproductos podrían ser utilizados para producir material superficial con uso restringido ya que el índice de riesgo no ha superado el valor de $I \leq 6$.

Para la muestra mortero, el valor del índice de riesgo $I = 0,8$ y el $Ra(eq) = 25$ Bq/kg están por debajo de los límites establecidos en la normativa vigente, $I = 1$ y $Ra(eq) = 37$ Bq/kg. Se puede afirmar, por tanto, que la mezcla para la fabricación de las probetas de mortero, recordando que la relación utilizada cal/arena = 1:3 en peso y agua/cal = 0,50, se puede usar prácticamente sin restricción para la elaboración de materiales de construcción, (véase Capítulo 6).

Tabla 7.20. *Índice de riesgo (I) y Radio equivalente (Ra(eq)) para los productos y subproductos obtenidos a partir de cada tratamiento químico.*

Muestra	I	Ra(eq)
Fosfoyeso	2,0	58
Portlandita	2,4	71
Calcita (a partir de portlandita)	2,7	80
Katoita	1,5	46
Calcita (a partir de katoita)	1,4	43
Mortero	0,8	25

7.4 BIBLIOGRAFÍA.

- [1] *Method 1311. Toxicity Characteristic Leaching Procedure.*
- [2] U.S. EPA., ***Handbook for Stabilization/Solidification of Hazardous Wastes***, EPA 540-2-86-001. Washington, Environmental Protection Agency, 1986.
- [3] UE., ***Estándares Europeos de la calidad del agua potable***, Directiva 98/83/EC sobre la calidad del agua destinada al consumo humano.
<http://www.lenntech.es/aplicaciones/potable/normas/estandares-europeos-calidad-agua-potable.Htm#ixzz13C1IJX00>.
- [4] U. Wirtschafts, Verlag-ges, U. Gas Wasser, ***Daten und Informationen zu Wasserinhaltsstoffen***, DVGWSchriftenreihe WASSER. Eschborn. 1985-1988.
- [5] C. Martínez-López, J. M. Mejía-Arcila, J. Torres-Agredo, R. Mejía-de Gutiérrez, ***Evaluation of the toxicity characteristics of two industrial wastes valorized by geopolymerization process***, DYNA. 190 (2015) 74.
- [6] F. Macias, R. Pérez-López, C.R. Cánovas, S. Carrero, P. Cruz-Hernandez, ***Environmental assessment and management of Phosphogypsum according to European and United States of America regulations***, Procedia Earth Planet. Sci. 17 (2017) 666-669.
- [7] C. Ruiz Cánovas, R. Pérez López, R. Millán, J. M. Nieto, ***Preliminary study of Huelva phosphogypsum stacks as a potential source of elements of economic interest***, Geogaceta. 62(2017).
- [8] F.M. Suarez, R. Perez-Lopez, C.R. Canovas, ***Evaluación Ambiental de los Fosfoyesos de Huelva Según Normativas de Europa y Norteamérica***, Span. Mineral. Soc. J. 20 (2015) 85-86.
- [9] Rudnick et Gao, ***Composition of the Continental Crust***, Reinhold Publishing Co., New York (1974).
- [10] UNE EN 459-2/94. Métodos de ensayo de cementos y cales. Parte 1. Determinación de resistencias mecánicas.
- [11] UNE-EN 196-2:2014. Métodos de ensayo de cementos y cales. Parte 2: Análisis químico de cementos.
- [12] M. Contreras, R. Pérez-López, M. Gázquez, V. Morales-Flórez, A. Santos, L. Esquivias, J.P. Bolivar, ***Fractionation and fluxes of metals and radionuclides during the recycling process of phosphogypsum wastes applied to mineral CO₂ sequestration***, Waste Manag. 45 (2015) 412–419.
- [13] C. Cárdenas-Escudero, V. Morales-Flórez, R. Pérez-López, A. Santos, L. Esquivias, ***Procedure to use phosphogypsum industrial waste for mineral CO₂ sequestration***, J. Hazard. Mater. 196 (2011) 431–435.
- [14] B. Mazzilli, V. Palmiro, C. Saueia, M.B. Nisti, ***Radiochemical characterization of Brazilian phosphogypsum***, J. Environ. Radioact. 49 (2000) 113–122.

- [15] F.P. Carvalho, *Disposal of phosphogypsum waste containing enhanced levels of radioactivity*, International conference on management of radioactive waste from non-power applications – Sharing the experience, 5–9 November 2001. Book of extended synopses. IAEA-CN-87/6. (2001) 67–68.
- [16] J.P. Bolívar, R. García-Tenorio, M. García-Leon, *On the fractionation of natural radioactivity in the production of phosphoric acid by the wet acid method*. J. Radioanal. Nucl. Chem. 214 (1996) 77–78.
- [17] J.P. Bolívar, J.E. Martín, R. García-Tenorio, J.P. Pérez-Moreno, J.L. Mas, *Behaviour and fluxes of natural radionuclides in the production process of a phosphoric acid plant*, Appl. Radiat. Isot. 67 (2009) 345–356
- [18] United States Environmental Protection Agency. National primary drinking water regulations; radionuclides; final rule. Part II. 40 CFR Parts 9, 141, and 142. Washington DC: USEPA; 2000
- [19] H. Tayibi, M. Choura, F.A. López, F.J. Alguacil, A. López-Delgado *Environmental impact and management of phosphogypsum*, J Environ Manage. 90 (2009) 2377-2386.
- [20] J.P. Bolívar, R. García-Tenorio, F. Vaca, *Radio ecological study of and estuarine system located in the south of Spain*, Water Res. 34 (2000) 2941-2950.
- [21] Euratom del consejo, *Directiva 2013/59*. Diario oficial de la unión europea. (2013) 173.
- [22] UNSCEAR., 1993. *United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Sources and Effects of Ionizing Radiation*. New York, 1993.)
- [23] A. Shakhashiro, U. Sansone, H. Wershofen, A. Bollhöfer, C.K. Kim, C.S. Kim, G.Kis-Benedek, M. Korun, M. Moune, S.H. Lee, S. Tarjan, M.S. Al-Masri, *The new IAEA reference material: IAEA-434 technologically enhanced naturally occurring radioactive materials (TENORM) in phosphogypsum*, Int. J. Appl. Radiat. Isot. 69 (2011) 231-236.
- [24] R. Trevisi, C. Nuccetelli, S. Risica, *Screening tools to limit the use of building materials with enhanced/elevated levels of natural radioactivity: Analysis and application of index criterio*, Constr. Build. Mater. 49 (2013) 448–454.
- [25] J. Hulka, J. Vlcek, J. Thomas J. *Natural radioactivity in building materials – Czech experience and European legislation*. Proceedings of the American Association of Radon Scientists and Technologists. 2008 International symposium, Las Vegas NV; September 14–17, 2008.
- [26] F.J. Maringer, A. Baumgartner, F. Rechberger, C. Seidel, M. Stietka, *Exposure caused by natural radionuclides in building materials: current practice, regulations and radiation protection standards development*, University of Natural Resources and Life Sciences, Vienna, Low-Level Counting Laboratory Arsenal, Faradaygasse 3, Arsenal 214, 1030 Vienna, Austria. (2008) 1-2.

- [27] G. Haquin, *Natural Radioactivity and Radon in Building Materials*, Soreq Nuclear Research Centre, Radiation Safety Division, Road 4111, 81800 Yavne, Israel. (2008) 10.
- [28] Önorm S 5200. Radioaktivitat in Baustoffen, Entwurf; 1 April, 2009.
- [29] J. Beretka, P.J. Mathew, *Natural radioactivity of Australian building materials, waste and byproducts*. Health Phys. 48 (1985) 87–95.
- [30] A. El-Taher, *Gamma spectroscopic analysis and associated radiation hazards of building materials used in Egypt*, Radiat Prot Dosim. 138 (2009)166–73.
- [31] M. Belivermis, N. Kilic, Y. Cotuk, S. Topcuoglu, *The effects of physicochemical properties on gamma emitting natural radionuclide levels in the soil profile of Istanbul*. Environ Monit Assess.163 (2010) 15–26.
- [32] M.J. Gázquez González, *Caracterización y valorización de residuos generados en la industria de producción de dióxido de titanio. Tesis*.Tesis (2011). Huelva.

Capítulo 8 . CONCLUSIONES.

A continuación, se exponen las principales conclusiones:

DEL PROCESADO

1. Se han identificado, caracterizado y reciclado residuos industriales con alto contenido en calcio, como el fosfoyeso, o ricos en sodio, como los residuos líquidos de la industria de la aceituna y de la industria del aluminio.
2. Se ha diseñado un nuevo método de mineralización de carbono mediante un agente secuestrante de CO₂ sintetizado a partir de residuos industriales. El fosfoyeso se ha mezclado con los residuos que contienen Na⁺, o con soluciones de sosa cáustica grados reactivo y comercial. Se ha conseguido una fase líquida y una fase sólida activa que puede actuar como agente de secuestro de carbono.
3. De las diferentes fuentes de sosa de bajo coste propuestas para el tratamiento del fosfoyeso se concluye que:
 - Los residuos líquidos de la industria de la aceituna verde no reaccionan con el fosfoyeso, quedando demostrado que no son válidos para conseguir la separación de fases que se busca.
 - La sosa de uso doméstico da resultados similares a la sosa de grado reactivo, considerándose completamente eficientes para obtener hidróxido de calcio a partir de fosfoyeso.
 - El tratamiento del fosfoyeso con los residuos líquidos de la industria del anodizado de aluminio da lugar a un precipitado de katoita (Ca₃Al₂(OH)₁₂), agente secuestrante de CO₂, y una solución sobrenadante de tenardita (Na₂SO₄).
4. Se ha disminuido el tiempo de reacción del fosfoyeso con la sosa grado reactivo con un rendimiento de 100% y, a su vez, se ha escalado la producción al pasar de gramos de subproductos (escala laboratorio) a kilogramos (previa a una planta piloto).
5. Se ha evaluado el rendimiento de la katoita como agente secuestrante de CO₂ mediante burbujeo en medio acuoso y mediante meteorización. Ambos procedimientos han producido altas eficiencias de carbonatación del 80% a las pocas horas y del 100%, a los dos meses. En ambos casos se ha producido un precipitado sólido compuesto, principalmente, de calcita (CaCO₃).
6. El método de burbujeo permite capturar 0,16 t de CO₂ por t de FY. Considerando el poder de fijación el 16%. Por otra parte, con 1 t de FY se puede reciclar 2.6 t de residuos líquidos cáusticos derivados de la industria del aluminio, recuperando, aproximadamente, 1 t de Na₂SO₄. Así, por Mt de FY acumulado en la balsa de Huelva hay 80 Mt utilizables, sería posible obtener 73 Mt de katoita, capturando aproximadamente 20 Mt de CO₂ y produciendo 94 Mt de material carbonatado. Además, considerando la estimación de 2.11 t de emisión CO₂ por cada tonelada de aluminio anodizado, 20 t de Al podrían ser

anodizadas sin emisiones de CO₂ asociadas, reciclando la producción anual de residuos ricos en Al.

DE LOS MORTEROS

7. Se han preparado dos series morteros de cal: Una serie con la cal obtenida, sin ningún otro tratamiento y otra serie con la cal tratada con de hidróxido de bario. Con este tratamiento se ha conseguido sustituir el sulfato sódico (soluble) remanente por sulfato bórico (no soluble). Ambas series se han carbonatado mediante meteorización espontánea y en una cámara para acelerar este proceso.
8. La cantidad relativa de portlandita que se carbonata varía según el tipo de mortero. Las probetas sometidas al proceso de carbonatación acelerada se han carbonatado totalmente.
9. En aquellos morteros que contienen restos de Na₂SO₄, la velocidad de carbonatación es mayor que en los morteros, en los que el sodio se reemplaza por bario
10. Se ha mostrado que la carbonatación progresa desde el exterior hacia el interior de la probeta a través del sistema poroso (poros, grietas y fisuras). Asimismo, se han observado patrones de Liesegang que corresponden a condiciones idóneas de precipitación de calcita y portlandita alternantes en morteros que contenían restos de Na₂SO₄. Por otro lado, la carbonatación natural de los morteros que contienen sulfato de bario es del tipo difusión-precipitación controlada.
11. Se ha mostrado la variación de las propiedades mecánicas en términos de las velocidades de propagación de las ondas ultrasónicas. Éstas son bajas en los primeros días de carbonatación y, a medida que se va carbonatando, el mortero aumenta su rigidez y se produce un incremento las velocidades en las tres direcciones del espacio.
12. La metodología de elaboración de las probetas afecta la velocidad de los ultrasonidos por la formación planos de apilamiento paralelos al plano de compactación debido al llenado del molde en la dirección perpendicular a dicho plano.
13. Se ha demostrado que la anisotropía influye en gran medida en el deterioro de los morteros.
14. Se ha demostrado que las probetas de morteros con menor densidad o mayor porosidad presentaban menor velocidad de propagación, al contrario de lo que ocurre a las de mayor densidad o menor porosidad.
15. La carbonatación va reduciendo la porosidad y el sellando las grietas y fisuras.
16. La sustitución del sulfato de sodio por el de bario aumenta la resistencia mecánica y durabilidad.

DE LOS ELEMENTOS TRAZA

17. Los contenidos en V, Cr, Ba, Pb, Th y U del fosfoyeso están muy por debajo de las concentraciones típicas en suelos sin perturbar. Sin embargo, la concentración del Cd, es, aproximadamente, 20 veces superior a la del valor típico y Sr es ligeramente superior ~ 1,2 veces. Para los demás metales su concentración está por debajo del límite de detección.
18. Las concentraciones de Cr, Co Ni, Zn y Th en la portlandita obtenida a partir de sosa grado reactivo están muy por debajo de sus concentraciones en suelos sin perturbar. Sin embargo, el As y el Sr poseen concentraciones superiores a los valores típicos en un factor, aproximadamente, 1,5 y 1,3, respectivamente. Las concentraciones de Se, Cd, U son todas más elevadas llegando incluso, para el Cd, a un factor aproximadamente 37,5 respecto al suelos no contaminados.
19. Las concentraciones de Cr, Co Ni, Zn y Th en la calcita resultante están muy por debajo de las de suelos sin perturbar. Sin embargo, las del As y Sr son superiores a los valores típicos en un factor, aproximadamente, 1,5 y 1,3.
20. En los morteros de esta cal, al estar mezclada con la arena, hay una disminución de las concentraciones de los elementos traza, As y Sr, se encuentran por debajo de los límites establecidos por la normativa vigente. Sin embargo, las de Se, Cd y el U están moderadamente por encima de los límites.
21. Para la katoita los resultados indican que los valores para V, Cr, As, Sr, Ba y Th están muy por debajo de las concentraciones en suelos sin perturbar. Sin embargo, la concentración de Cd es superada en un factor 12,5. Por otro lado, la concentración de U está en el límite permitido para suelos no contaminados.
22. Para el caso de la calcita obtenida mediante el proceso de carbonatación de la katoita, los valores de los contenidos en V, Cr, As, Sr, Ba y Th están muy por debajo de las concentraciones permitidas para suelos sin perturbar. El del Cd se supera en un factor 17,5. Por otro lado, la concentración de U es moderadamente mayor que el límite permitido para suelos no contaminados

ESTUDIO RADIOLÓGICO

23. Las muestras de fosfoyeso utilizadas en este estudio no se consideran NORM ya que las concentraciones de radionúclidos de la serie del uranio son inferiores a 1Bq/g.
24. Para la portlandita, y calcita obtenida a partir de su carbonatación, las concentraciones de la serie del uranio superan 1 Bq/g por lo que son considerados NORM, y por lo tanto, se debe realizar el control radiológico durante su aplicación comercial.
25. Las concentraciones de radionúclidos de la serie del uranio en las muestras de mortero no superan 1 Bq/g por lo que no es un material NORM.
26. El estudio de las concentraciones de radionúclidos para la katoita y la calcita derivada de su carbonatación no superan 1 Bq/g por lo que no se consideran NORM, y, en principio, no hay que realizar ningún control radiológico.

LA LIXIVIACIÓN

27. Se ha desarrollado e implementado el procedimiento de lixiviación característico de toxicidad (TCLP).
28. A la vista de los resultados obtenidos de las pruebas de lixiviación de los diferentes elementos traza del fosfoyeso, este residuo no genera ningún riesgo ambiental ya que los valores están muy por debajo de los límites establecidos, excepto el Ni.
29. Los valores de las actividades alfa y beta totales del fosfoyeso superan las radioactividades permitidas para las aguas de consumo humano. Además, aunque la radioactividad del ^{226}Ra y ^{210}Pb también superan los niveles de referencias, estos radionúclidos poseen factores de transferencia relativamente pequeños lo que indica que la mayoría de estos radionúclidos permanecen en el material de partida.
30. Los valores de la movilidad de los diferentes elementos trazas monitorizados en la portlandita y calcita a partir de ésta y los morteros se encuentran muy por debajo de los límites establecidos, excepto el vanadio.
31. Para la muestra de portlandita y calcita los valores de la actividad alfa y beta totales en ambos casos los valores permitidos para aguas de consumo humano. Para la calcita, los factores para el ^{226}Ra y ^{210}Pb , son muy pequeños por lo que la proporción que se transfiere al medio líquido es baja, es decir, la mayoría permanece en el material de partida.
32. Para la muestra mortero los valores de los índices de actividades alfa y beta totales superan los permitidos para aguas de consumo humano. Al igual que en los casos anteriores los factores de transferencia para el ^{226}Ra y ^{210}Pb son pequeños y la proporción transferida al medio es baja.

33. Para la muestra katoita como para la calcita obtenida a partir de ella en lo que se refiere a la movilidad de los diferentes elementos trazas, se constata que, para ambos todos los lixiviados están muy por debajo de esos límites, de donde se puede concluir que los metales estudiados quedan eficazmente inmovilizados.
34. Los índices de actividad alfa y beta totales de las muestras katoita y calcita superan los valores permitidos para aguas de consumo humano. El factor de transferencia del ^{226}Ra para la katoita es bajo y no lo es tanto para la calcita, particularmente, si se compara con el de la calcita obtenida mediante el tratamiento del fosfoyeso con sosa grado.

APLICABILIDAD

35. Para el uso de este residuo como material de construcción debe realizarse un estudio radiológico para cada aplicación concreta. Puede ser utilizado para producir un material superficial con uso restringido en la construcción.
La portlandita y calcita obtenidas del tratamiento del FY con sosa cáustica pueden ser utilizadas para producir material superficial con uso restringido.
Los morteros con una relación cal/arena = 1:3 en peso y agua/cal = 0,50 se pueden usar sin restricción para la elaboración de materiales de construcción.
La katoita y la calcita obtenidas del tratamiento del FY con residuos de la industria del aluminio, pueden ser utilizadas para producir material superficial con uso restringido.
36. A la vista de los resultados expuestos a lo largo del presente trabajo, se puede afirmar que se ha conseguido la revalorización de residuos industriales mediante su reconversión en materiales de construcción.

